

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 maggio 1912.

P. BLASERNA Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

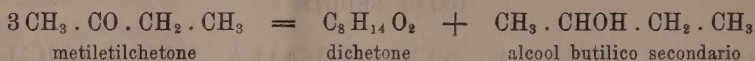
Contegno del metilettilchetone.

Nella nostra XVIII Nota (¹) abbiamo accennato che il metilettilchetone ha un comportamento diverso dall'acetone con gli alcoli metilico ed etilico. Come venne allora dimostrato, l'acetone si addiziona ai due alcoli per formare rispettivamente i glicoli isobutilenico e trimetiletilenico; contemporaneamente esso viene ridotto ad alcool isopropilico generando le aldeide formica ed acetica, che, a loro volta, si condensano coi relativi alcoli producendo i glicoli etilenico e dimetiletilenico. Impiegando, in luogo dell'acetone, il suo immediato omologo, l'etilmethylketone, era da aspettarsi un analogo quadro di reazioni: ma invece tutte le indagini per scoprire la presenza di glicoli riuscirono sinora infruttuose. Per questa ragione abbiamo ripreso la ricerca, che ci condusse ad un risultato inaspettato e veramente notevole. I nostri studi in proposito non sono ancora esaurienti e dovranno essere completati, ma crediamo d'essere in grado di pronunciarci intorno alla natura del prodotto principale della reazione.

Il metilettilchetone si condensa con se stesso alla luce, indipendentemente dagli alcoli presenti, dando origine ad un dichetone e riducendosi

(¹) Questi Rendiconti, 5^a serie, vol. (20) I, pag. 721 (1911).

per altra parte ad alcool butilico secondario. La reazione potrebbe essere rappresentata nel seguente modo:



e corrisponderebbe al tipo delle reciproche ossidazioni e riduzioni che la luce tanto frequentemente provoca e favorisce. Nel caso attuale la reazione presenta un particolare interesse, essendo il prodotto di condensazione assai probabilmente il *paradichetone* che per azione dell'ammoniaca dà il *tetrametilpirrolo*.

Noi abbiamo osservato che altri chetoni superiori sembrano avere un simile contegno e che anche l'acetone, in via secondaria e limitatamente, si condensa con se stesso: la parte volatile con vapore acqueo del prodotto ottenuto l'anno scorso dall'acetone ed alcool etilico, riscaldata con acetato ammonico in soluzione acetica (reazione di Knorr), dà una lieve reazione col fuscello d'abete intriso d'acido cloridrico, ed una intensa colorazione col reattivo di Ehrlich: dal che si potrebbe desumere la presenza dell'acetoniacetone.

La formazione di paradichetoni alla luce fa nascere le più liete speranze anche in chi non è proclive ad attribuire alla propria esperienza un significato che oltrepassi i limiti della diretta osservazione.

Metiletilchetone in alcool metilico. — Alla luce venne esposta una soluzione di 500 gr. del chetone in un litro d'alcool metilico durante i mesi dal 31 marzo al 1° gennaio. Dal prodotto, debolmente colorato in giallo, si ebbe, nell'aprire i matracci, una lieve effervescenza: esso venne sottoposto ad una distillazione a bagno-maria per eliminare la parte rimasta inalterata, ed il residuo a sua volta distillato con vapore acqueo.

Il residuo della distillazione, che contiene in sospensione un olio denso e rossastro, venne posto da parte.

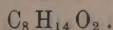
Il distillato (circa 700 cc.), saturato con carbonato potassico, si divide in due strati: la parte oleosa, seccata con lo stesso sale, venne distillata a pressione ordinaria per separare la porzione più volatile che passa fino a 100°, in cui è contenuto l'*alcool butilico secondario*, che bolle a 99°. Per dimostrarne la presenza, si agitò tutta la frazione (14 gr.) con una soluzione di bisolfito sodico al 33% (così si elimina il metiletilchetone) e poi con etere; il prodotto, che passava fra 90° e 100°, fu trasformato con iodio e fosforo nel corrispondente ioduro, che distillò integralmente a 118-120°. L'ioduro butilico secondario bolle, secondo Lieben, a 119-120°⁽¹⁾. La porzione meno volatile, che a pressione ordinaria passerebbe sopra i 100°, venne frazionata a pressione ridotta. La parte principale, che a 15 mm. passa fra i 79° e i 95°, contiene il suaccennato dichetone, C₈H₁₄O₂; esso si forma del pari dal me-

(¹) Vedi Beilstein, I vol., pag. 193.

tiletilchetone per azione della luce in soluzione di alcool etilico, e noi ci siamo giovati, per il suo studio ulteriore, di questa seconda esperienza, che è stata eseguita con maggiori quantità di materiale.

Metiletilchetone in alcool etilico. — La soluzione di 1200 cc. del chetone (p. eb. 79°) in 2400 cc. d'alcool etilico (99,8 %) rimase esposta al sole dal 14 giugno al 1° gennaio 1912. Le prime operazioni furono analoghe a quelle ora accennate, e non è mestieri di ripeterne la descrizione.

Il nostro lavoro si è limitato finora all'esame della parte del prodotto volatile col vapore acquoso. Questa, dopo averla liberata dalla porzione che passa fino a 100° e che contiene l'alcool butilico secondario, venne sottoposta ad un frazionamento a pressione ridotta. Anche in questa esperienza la maggiore quantità di liquido passò entro un intervallo di temperatura che va dai 78° ai 95° a 14 mm.; ma prima di procedere all'ulteriore studio del composto contenuto in questa frazione, abbiamo cercato di separare le sostanze di natura glicolica che, per analogia col contegno dell'acetone, avrebbero potuto esser presenti. A questo scopo abbiamo pensato di sciogliere il prodotto nell'acqua e di farne una esauriente estrazione con etere, ammettendo che il glicol sarebbe rimasto precipuamente nella soluzione acquosa: ma questa non trattenne quasi nulla (1 gr.), e pressochè tutto il prodotto passò nell'etere. La parte principale di questo (78-95°; 24 gr.) venne ora sottoposta ad un'accurata rettificazione, per cui essa passò segnatamente fra 81° e 85°. Per l'analisi venne separata la frazione bollente a 82° a 11 mm. Questa condusse, come si è detto, alla formola



Analisi:

	Trovato		Calcolato per $C_8H_{14}O_2$
C	67,24	67,40	67,60
H	9,87	9,81	9,84

È un liquido solubile nell'acqua, d'un odore speciale che ricorda lontanamente quello dell'acetoniacetone, ma che è molto più marcato di questo ultimo. All'aria acquista reazione acida. Sulla cute produce una colorazione rossa, che compare peraltro appena dopo uno o due giorni, analogamente a quanto fa l'allossana. Noi crediamo che questa frazione non sia formata da un unico composto, ma che in essa sia contenuto un dichetone della formola suindicata, lo prova la *diossima*, $C_8H_{14}(NOH)_2$, che si forma facilmente, facendo agire sul prodotto (7 gr.) in soluzione idroalcolica (20 cc. di acqua e 25 di alcool), il cloridrato di idrossilammina (9 gr.) in presenza di carbonato sodico (22 gr.) a ricadere a bagno-maria per 15 ore. Dopo avere eliminato l'alcool, si riprende con acqua che lascia indietro l'ossima (2,8 gr.):

questa, purificata dall'alcool, si presenta in prismi splendenti che fondono a 202°. Nel vuoto sull'acido solforico, sfioriscono, perdendo una molecola di acqua.

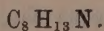
Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{16}O_2N_2 + H_2O$
H_2O	9,55	9,47
		Calcolato per $C_8H_{14}O_2N_2$
C	55,91	55,81
H	9,54	9,27
N	16,33	16,28

La diossima è insolubile nell'acqua, poco nell'etere, e può essere cristallizzata dagli alcoli metilico ed etilico in cui si scioglie facilmente a caldo.

La soluzione alcalina da cui si separò la diossima, venne acidificata ed estratta con etere. Si ottiene un olio denso, che lentamente cristallizza; la sua quantità è peraltro anch'essa sempre esigua rispetto a quella del prodotto impiegato, ciò che può fare ritenere che in esso sia presente una sostanza che non si combina con l'idrossilammina.

Per stabilire la natura del dichetone contenuto nella frazione principale del prodotto esaminato, abbiamo pensato di ricorrere subito alla reazione Knorr, perchè, secondo la nostra supposizione, era da prevedersi che la condensazione del metiletilchetone avrebbe condotto ad un paradichetone. Scaldando una piccola quantità dell'olio in parola in soluzione acetica con acetato ammonico, il liquido si colora subito in bruno; diluendo con acqua e neutralizzando con potassa, si separano delle squamette perlacee, di odore fecale, che arrossano debolmente il fuscello d'abete intriso di acido cloridrico e danno la reazione di Ehrlich. La formazione di un pirrolo era, così, dimostrata. Per ottenerlo in maggior quantità, ci siamo valse della reazione di Paal, scaldando cioè l'olio contenente il dichetone con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a bagno-maria a 100° per un'ora. Dal liquido colorato in giallo si separano, per aggiunta di acqua, le pagliette perlacee sopraindicate. Siccome la sostanza è oltremodo alterabile all'aria, abbiamo operato su piccola quantità e l'abbiamo analizzata senza purificarla ulteriormente. La suddetta soluzione ammoniacale venne precipitata incompletamente con acqua, e le squamette perlacee separatesi, raccolte su filtro, lavate con acqua, spremute fra carta e seccate nel vuoto. Il pirrolo così ottenuto, è quasi privo di colore: fonde a 114°, non dà la reazione coll'abete ed acido cloridrico ed assai lievemente quella di Ehrlich. L'analisi condusse alla formola preveduta:



Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_{13}N$
C	77,66	78,05
H	10,80	10,57
N	11,39	11,38

Il rendimento è di circa il 50 %. Dal liquido alcoolico da cui venne ottenuto per precipitazione incompleta il pirrolo ora descritto, si separa, per ulteriore aggiunta di acqua, un prodotto colorato in bruno che dà assai marcata la reazione di Ehrlich.

Il pirrolo, fusibile a 114° , è solubile in tutti gli ordinari solventi; si altera assai rapidamente all'aria, assumendo un colore prima giallo, poi bruno ed infine resinificandosi. È volatile col vapore acqueo, ma si scompone in parte durante la distillazione; il liquido giallo che resta indietro, dà la reazione di Ehrlich.

Trattando il pirrolo solido con una soluzione eterea satura di acido picrico, il liquido si colora in bruno e, se il prodotto impiegato era sufficientemente puro, si separano tosto prismetti gialli, che, raccolti su filtro, lavati con etere e seccati, fondono a 130° . Il *pierato* $C_8H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, così ottenuto, è molto più stabile e può essere conservato per qualche tempo.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{18}O_7N_4$
N	15,77	15,91

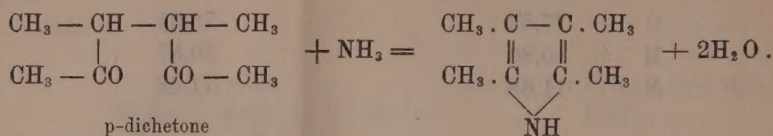
Esso è insolubile nell'etere petrolico; dal benzolo può ottenersi in grossi cristalli splendenti, bene sviluppati, colorati in giallo-bruno.

Dal pierato, per trattamento colla quantità necessaria di soda in sospensione eterea, si riottiene libero il pirrolo in squamette perlacee quasi senza colore, che non danno la reazione di Ehrlich; bollendo il pirrolo con acqua, la reazione può essere ottenuta.

Abbiamo preparato anche il composto con la trinitroresorcina (acido stifnico), che si presenta in aghetti rossastri e fonde a 159° .

Da quanto abbiamo esposto risulta che per azione dell'ammoniaca alcoolica sul dichetone formatosi alla luce dal metiletilchetone, si ottiene un pirrolo, che, quando è sufficientemente puro, non dà ne la reazione coll'abete intriso di acido cloridrico, ne quella di Ehrlich coll'aldeide *p*-dimetilammibenzoica. Secondo le belle ricerche di Willstätter sul fillopirrolo, questo sarebbe un carattere dei pirroli completamente sostituiti al carbonio. Il

nostro prodotto deve essere quindi il *tetrametilpirrolo*; ed il dichetone da cui proviene, dovrebbe avere la seguente costituzione:

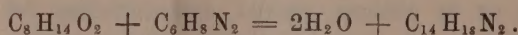


Resta naturalmente da stabilire se questo dichetone sia il solo prodotto contenuto nella frazione da noi esaminata; ciò che non apparisce probabile e che le ulteriori ricerche dimostreranno.

Il nostro amico prof. Giuseppe Plancher ci comunica gentilmente di avere preparato il tetrametilpirrolo dal trimetilacetilpirrolo per riscaldamento con metilato sodico; il suo prodotto fonde a 111° ed ha proprietà corrispondenti a quelle ora descritte.

Il paradichetone da noi ottenuto, reagisce più o meno facilmente con le ammine; noi ne abbiamo studiato il contegno con la fenilidrazina e la *p*-fenilendiammina, e riteniamo che i derivati ottenuti siano pirrolici.

La *fenilidrazina*, in soluzione acetica col dichetone dà un prodotto oleoso, che dopo qualche tempo si solidifica. Purificato dall'alcool metilico, si presenta in aghetti privi di colore, dal punto di fusione 130°. Esso ha la composizione corrispondente alla formola:

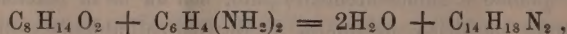


Analisi:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2$
C	78,46	78,50
H	8,32	8,41
N	13,23	13,08

Il composto è solubile negli ordinari solventi, fuorchè nell'acqua; è abbastanza stabile.

La *p*-fenilendiammina, bollita in soluzione alcoolica col dichetone per qualche minuto, reagisce su quest'ultimo, ed il liquido si colora in giallastro. Diluendo con acqua, si separa un olio che tosto si solidifica. Purificato rapidamente dall'alcool, si ottiene in prismetti quasi privi di colore, che fondono a 174-175°. La sua composizione corrisponde alla seguente formola:



ed è però un isomero del precedente composto.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{18}N_2$
C	78,62	78,50
H	8,43	8,41
N	13,01	13,08

Esso è abbastanza stabile e può essere facilmente cristallizzato dall'alcool bollente, da cui si separa per raffreddamento; le soluzioni alcooliche, dopo qualche tempo, arrossano.

Come si è detto più sopra, noi non abbiamo esaminato che la parte del prodotto greggio della reazione la quale è volatile col vapore acqueo. Il residuo, liberato per filtrazione da un olio resinoso, saturato con carbonato potassico, diede un liquido oleoso, che, alla pressione di 15 mm., passò fra 80° e 150°. Anch'esso, può essere estratto quasi completamente, mercè l'etere, dalla sua soluzione acquosa. Lo studio ulteriore di questo prodotto rimane riserbato a nuove esperienze; siccome solamente la parte più volatile di esso dà la reazione di Knorr, sembrerebbe che contenesse composti che non sono dichetoni come quello descritto in questa Nota.

Ricorderemo infine con gratitudine l'aiuto indefesso ed efficace che ci fu prestato dal dott. Fedro Pirani.

Chimica fisica. — *Per la storia della spettrochimica.* Nota del Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle Variazioni*. Nota II di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

1. Ci proponiamo di dimostrare qui una proposizione già annunciata nella Nota I, e che ci sembra notevole. Ne faremo poi alcune applicazioni.

2. Consideriamo, insieme alla C , un'altra curva C_1 , interna essa pure al campo A ⁽¹⁾ e continua e rettificabile. Indicando con

$$\int_C F(x, y, x', y') ds \quad , \quad \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds$$

gli integrali della funzione F estesi alle due curve, vogliamo dimostrare che

Se la curva C_1 tende alla C ⁽²⁾ in modo che la sua lunghezza tenda alla lunghezza di quest'ultima, e

$$\lim_{C_1 \rightarrow C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds = \int_C F(x, y, x', y') ds.$$

Riprendendo la funzione $\bar{F}(x, y, x', y')$ del n. 4 della Nota I, possiamo applicarle il teorema del n. 27 della Memoria (T) ⁽³⁾ e scrivere

$$\int_C \bar{F}(x, y, x', y') ds \leq \text{Min} \lim_{C_1 \rightarrow C} \int_{C_1} \bar{F}(x, y, x', y') ds.$$

Ed essendo

$$\bar{F}(x, y, x', y') = F(x, y, x', y') + m \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \int_C F(x, y, x', y') ds + m \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds &\leq \\ &\leq \text{Min} \lim_{C_1 \rightarrow C} \left\{ \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds + m \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \right\}. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Conserveremo qui tutte le notazioni della Nota I.

⁽²⁾ Per tutto ciò che si riferisce alla convergenza di una curva verso un'altra, vedi M. Fréchet, *Sur quelques points du calcul fonctionnel*. Rend. Circ. Matem. di Palermo, tomo XXII (1906). Ricordiamo che condizione necessaria e sufficiente affinché C_1 tenda a C è che esista una rappresentazione simultanea delle curve C e C_1

$$\begin{aligned} x &= x(t) \quad , \quad y = y(t) \\ x &= x_1(t) \quad , \quad y = y_1(t) \end{aligned} \qquad (t^{(0)} = t \leq t^{(1)})$$

in modo che le $x_1(t)$, $y_1(t)$ tendano uniformemente e rispettivamente alle $x(t)$, $y(t)$.

⁽³⁾ Veramente il teorema, al luogo citato, è dato solo per una successione di curve: la dimostrazione però può ripetersi tal quale anche nel caso generale.

Ma è

$$\int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \text{lunghezza di } C$$

$$\int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \text{lunghezza di } C_1,$$

e, per ipotesi, la lunghezza di C_1 tende a quella di C . È dunque

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds = \lim_{C_1 \equiv C} \text{lung} C_1 = \text{lung} C$$

e perciò

$$\begin{aligned} & \int_C F(x, y, x', y') ds + m \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \leq \\ & \leq \text{Min} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds + m \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds, \\ (1) \quad & \int_C F ds \leq \text{Min} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds. \end{aligned}$$

Sia, ora, M un numero positivo *maggiore* del più grande dei valori assoluti dei massimi delle due funzioni F e F_1 , per tutti i punti (x, y) di A e per tutti quelli (x', y') della circonferenza $x'^2 + y'^2 = 1$; e consideriamo la funzione

$$\bar{F}(x, y, x', y') \equiv F(x, y, x', y') - M \sqrt{x'^2 + y'^2},$$

per la quale si ha

$$\bar{F}_1 \equiv F_1 - M \frac{1}{(x'^2 + y'^2)^{1/2}}.$$

Questa nuova funzione \bar{F} soddisfa a tutte le condizioni poste per le F , e inoltre, alle due

$$\bar{F} < 0, \quad \bar{F}_1 < 0$$

in tutti i punti (x, y) di A e (x', y') di $x'^2 + y'^2 = 1$. Lo stesso teorema del n. 27 della Memoria (T) dà perciò

$$\begin{aligned} & \int_C \bar{F} ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \bar{F} ds \\ & \int_C F ds - M \int_C \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds - M \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} \sqrt{x'^2 + y'^2} ds \\ & \int_C F ds \geq \text{Mass} \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds. \end{aligned}$$

Da questa disuguaglianza e dalla (1), concludiamo che esiste il limite dell'integrale $\int_{C_1} F ds$, quando C_1 tende a C , nel modo detto, e che è

$$(2) \quad \lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F ds = \int_C F ds.$$

Il nostro teorema è dunque perfettamente dimostrato.

3. Si potrebbe essere indotti a credere che il tendere a zero della differenza delle lunghezze delle curve C_1 e C , al tendere di C_1 a C , sia condizione, oltre che sufficiente, anche necessaria perchè si verifichi la uguaglianza (2) (tranne naturalmente il caso della $F \equiv 0$). È facile però convincersi del contrario. Si prenda

$$F(x, y, x', y') \equiv \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}$$

e come curva C il segmento rettilineo che unisce i punti del piano (x, y) di coordinate $(0, 0)$, $(1, 0)$. Si costruisca la C_1 congiungendo questi due punti con una spezzata di $2n$ lati, tutti di lunghezza $\frac{1}{2n}$, alternativamente perpendicolari e paralleli a C , e così disposti che quelli perpendicolari abbiano sempre un estremo in C . È allora

$$\int_C \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} ds = \int_C ds = 1$$

$$\int_{C_1} \frac{x'^2}{\sqrt{x'^2 + y'^2}} ds = \int_{C_1} x'^2 ds = 1.$$

In questo caso, la (2) è dunque verificata, mentre è: lunghezza di $C_1 = 2 = 2$. lung. C .

4. Dal teorema del n. 2 deduciamo questo corollario:

Se una linea C si deforma con continuità, in modo da conservare sempre la stessa lunghezza, l'integrale della funzione F , esteso alla C , varia pure con continuità.

5. Un'altra proposizione vogliamo ora dedurre da quella del n. 2. È necessario però premettere il seguente lemma:

Se le funzioni $s_n(x)$, tutte non decrescenti, convergano, per $n = \infty$, in ogni punto di (a, b) verso una funzione continua $s(x)$, la convergenza è uniforme.

Preso un numero positivo ε , sia δ tale che dalla disuguaglianza $|x_1 - x_2| < \delta$ (x_1 e x_2 punti di (a, b)) si deduca sempre

$$|s(x_1) - s(x_2)| < \varepsilon.$$

Si divida (a, b) in un numero r di parti tutte $< \delta$. È possibile, per la convergenza delle $s_n(x)$, determinare un numero \bar{n} tale che, per ogni $n > \bar{n}$, sia

$$|s(x) - s_n(x)| < \varepsilon$$

in tutti gli $r + 1$ estremi di queste parti. È allora, indicando con x_1 e x_2 gli estremi di una parte qualunque, e con x un punto arbitrario compreso tra essi,

$$\begin{aligned} |s(x_1) - s(x)| &< \varepsilon, & |s(x_2) - s(x)| &< \varepsilon \\ s(x_1) - \varepsilon &< s_n(x_1) \leq s_n(x) \leq s_n(x_2) < s(x_2) + \varepsilon \\ s(x) - 2\varepsilon &< s_n(x) < s(x) + 2\varepsilon \\ |s(x) - s_n(x)| &< 2\varepsilon \end{aligned}$$

e ciò per tutti gli $n > \bar{n}$ e tutti i punti di (a, b) . Il lemma è così dimostrato.

6. Possiamo, dopo ciò, dimostrare il teorema di convergenza che segue.

Sia $f(x, y, p)$ una funzione delle tre variabili x, y, p , tale che

$$x'f\left(x, y, \frac{y'}{x'}\right) \equiv F(x, y, x', y')$$

soddisfi alle condizioni poste per la F ai numeri precedenti; siano poi $y(x)$, $\bar{y}(x)$ due funzioni date nell'intervallo (a, b) ed ivi *assolutamente continue*. Allora

Se la $y(x)$ tende uniformemente in (a, b) alla $\bar{y}(x)$ e $\int_a^b \sqrt{1 + \overline{y'(x)^2}} dx$ tende a $\int_a^b \sqrt{1 + \bar{y}'(x)^2} dx$, il primo dei due integrali

$$\int_a^x f(x, y(x), y'(x)) dx, \quad \int_a^x f(x, \bar{y}(x), \bar{y}'(x)) dx$$

tende uniformemente, in tutto (a, b) , al secondo.

Per l'assoluta continuità delle funzioni $y(x)$, $\bar{y}(x)$: 1°, esistono in tutti i punti di (a, b) , ad eccezione al più di un insieme di misura nulla, le derivate $y'(x)$, $\bar{y}'(x)$ (1); 2°, esistono gli integrali

$$\int_a^x \sqrt{1 + \overline{y'(x)^2}} dx, \quad \int_a^x \sqrt{1 + \bar{y}'(x)^2} dx$$

e rappresentano, rispettivamente, le lunghezze delle curve $y = y(x)$, $y = \bar{y}(x)$, nell'intervallo (a, x) (2); 3°, esistono gli integrali che stiamo per scrivere

(1) Vedi H. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration* ecc., pag. 128.

(2) Vedi L. Tonelli, *Sulla rettificazione delle curve*. Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino, 1907-08.

e valgono le uguaglianze

$$(3) \quad \begin{cases} \int_a^x f(x, y, y') dx = \int_{s(a)}^{s(x)} F(x(s), y(s), x'(s), y'(s)) ds \\ \int_a^x f(x, \bar{y}, \bar{y}') dx = \int_{\bar{s}(a)}^{\bar{s}(x)} F(\bar{x}(s), \bar{y}(s), \bar{x}'(s), \bar{y}'(s)) ds \quad (1). \end{cases}$$

Inoltre, perchè per ipotesi è

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_a^b \sqrt{1 + y'(x)^2} dx = \int_a^b \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx,$$

è anche, per ogni x di (a, b)

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_a^x \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx = \int_a^x \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx.$$

Ciò risulta subito osservando che è

$$\begin{aligned} \text{Min} \lim_{y=\bar{y}} \int_a^x \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx &\geq \int_a^x \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx \\ \text{Min} \lim_{y=\bar{y}} \int_x^b \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx &\geq \int_x^b \sqrt{1 + \{\bar{y}'(x)\}^2} dx. \end{aligned}$$

Applicando il lemma dimostrato al n. precedente, si ha anche che la convergenza dell'integrale $\int_a^x \sqrt{1 + \{y'(x)\}^2} dx$ è uniforme in tutto (a, b) . Per il teorema del n. 2 si ha poi

$$\lim_{y=\bar{y}} \int_{s(a)}^{s(x)} F(x, y, x', y') ds = \int_{\bar{s}(a)}^{\bar{s}(x)} F(\bar{x}, \bar{y}, \bar{x}', \bar{y}') ds.$$

Anche qui la convergenza è uniforme. Invero, le $s(x)$, poichè convergono uniformemente verso la $\bar{s}(x)$, costituiscono una varietà di funzioni ugualmente continue in (a, b) : sono tali cioè che, preso un ε arbitrario, si può sempre, in corrispondenza, determinare in δ per il quale, dalla disuguaglianza $|x_1 - x_2| < \delta$, con x_1, x_2 punti di (a, b) , scende l'altra

$$|s(x_1) - s(x_2)| < \varepsilon,$$

qualunque sia la $s(x)$ della varietà. Osserviamo, ora, che nei punti (x, y) nei quali si considera la F e in quelli (x', y') della circonferenza $x'^2 + y'^2 = 1$, la F stessa è continua e quindi in modulo resta inferiore ad un numero fisso M ; e ricordiamo che i punti dell'intervallo $(s(a), s(b))$ in cui non è $\overline{x'(s)} + \overline{y'(s)} = 1$ costituiscono un insieme di misura nulla, insieme che,

(1) Cfr. L. Tonelli, *Sugli integrali curvilinei*. Rend. Acc. Lincei, febbraio 1911.

come si sa, è perfettamente trascurabile agli effetti dell'integrazione. Possiamo scrivere, perciò,

$$\left| \int_{s(a)}^{s(x_1)} F(x, y, x', y') ds - \int_{s(a)}^{s(x_2)} F(x, y, x', y') ds \right| = \\ = \left| \int_{s(x_2)}^{s(x_1)} F(x, y, x', y') ds \right| < |s(x_1) - s(x_2)| M < \epsilon M.$$

Gli integrali

$$\int_{s(a)}^{s(x)} F(x, y, x', y') ds$$

risultano così ugualmente continui in (a, b) . Ciò basta per essere sicuri della loro convergenza uniforme.

Tenendo conto delle uguaglianze (3), il teorema propostoci risulta interamente dimostrato.

7. Facciamo un'altra applicazione del teorema del n. 2.

Si debba risolvere il seguente problema — detto degli *isoperimetri* —: fra tutte le curve C ⁽¹⁾, giacenti in un dato campo ed aventi tutte la stessa lunghezza, trovare quella che rende minimo (o massimo) l'integrale

$$\int_C F(x, y, x', y') ds.$$

Si determini il limite inferiore (o superiore) I dei valori che l'integrale assume per tutte le possibili curve C , e si scelga una successione C_1, C_2, \dots di tali curve in modo che sia

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{C_n} F ds = I.$$

Le curve C_n , avendo tutte la stessa lunghezza, ammettono, per un noto teorema, una curva limite \bar{C} . Se allora è possibile dimostrare ⁽²⁾ che la lunghezza della \bar{C} (che non può essere maggiore) è precisamente uguale a quella delle C_n , il teorema del n. 2 mostra che è

$$\int_C F ds = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{C_n} F ds = I,$$

vale a dire, stabilisce l'esistenza del minimo (o massimo) di cui qui è questione.

Il metodo ora usato si applica anche alla risoluzione del problema generale di minimo (massimo): trovare, fra tutte le curve di un dato campo, quella che rende minimo (massimo) l'integrale della F . Solo qui si deve aggiungere in più la dimostrazione dell'esistenza di una curva limite per le C_1, C_2, \dots , determinate come dianzi.

⁽¹⁾ Si potrebbe considerare anche solo una classe speciale di tali curve.

⁽²⁾ In taluni casi la dimostrazione è immediata.

Fisica. — *Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

Fisica terrestre. — *Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione.* Nota di G. AGAMENONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura.* Nota di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'analogia prevista dal sistema periodico tra i composti del rame e quelli dell'argento venne accertata finora soltanto tra alcuni sali dell'argento monovalente e i corrispondenti sali rameosi. La comparazione non poteva estendersi ai sali rameici mancando qualunque composto ben definito dell'argento bivalente. L'esistenza stessa della forma bivalente per l'argento è sempre stata ritenuta dai più molto problematica. Mendeleeff considerava l'ossido argenticco AgO come un vero perossido analogo al perossido di sodio ⁽²⁾ e recentemente uno strenuo difensore del sistema periodico B. Brauner ha creduto di poter interpretare l'ossido argenticco come un ossido salino ⁽³⁾, $4\text{AgO} = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$.

In alcune ricerche precedenti io ho dimostrato che l'ossido argenticco non appartiene al tipo dell'acqua ossigenata ⁽⁴⁾; che i sali di argento sciolti

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Principes de chimie: tome II, 458.

⁽³⁾ Berichte d. Chem. Gesel. XL (1907), 3371.

⁽⁴⁾ Rend. Accad. Lincei XV (1906), 503.

in presenza di un eccesso di bicarbonato potassico e di pirofosfato alcalino vengono ossidati dai persolfati a composti, nei quali il rapporto fra argento e ossigeno attivo corrisponde a quello richiesto per composti dell'argento bivalente ⁽¹⁾; e infine ho avuto la ventura di isolare allo stato solido il primo sale dell'argento bivalente, il persolfato argentario e piridina ⁽²⁾ che ha la formula: $\text{AgS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{Py}$.

Questo singolare composto si ottiene facilmente aggiungendo a freddo a una soluzione di persolfato potassico (8 mol.) una soluzione di nitrato di argento (1 mol.) in piridina (6 mol.). Il liquido si colora dapprima in giallo poi in aranciato, e infine s'intorbidisce per la formazione di una polvere giallo-aranciata che al microscopio risulta costituita da cristallini trasparenti prismatici per lo più riuniti in aggregati felciformi.

L'analisi, e in special modo il dosamento dell'ossigeno attivo di questo composto, e inoltre tutto il suo comportamento chimico, stanno a provare che in esso l'argento è contenuto nella forma bivalente.

In occasione di altre ricerche sui persolfati dei metalli bivalenti ⁽³⁾, venne da me in seguito descritto il composto $\text{CuS}_2\text{O}_8 \cdot 4 \text{Py}$ di costituzione simile a quella del persolfato argentario e che si ottiene in modo analogo.

Mi parve interessante, quale contributo alla conoscenza dell'analogia tra il rame e l'argento, ricercare se anche nella forma bivalente detti elementi fossero isomorfogeni, cioè se fra i composti su ricordati esistesse, oltre alla analogia di costituzione, somiglianza cristallografica.

Il composto di rame, che è turchino-violetto, si presenta in cristallini prismatici a base rombica: il composto argentario si ha qualche volta in aghi e più spesso in aggregati cristallini. Purtroppo le misure delle costanti cristallografiche, tanto per l'uno che per l'altro composto, non sono possibili per l'estrema piccolezza dei loro cristalli.

Per decidere se in due composti erano isomorfi, restava quindi, unica via, il metodo di Retgers ⁽⁴⁾, cioè bisognava tentare la preparazione di cristalli di miscela approfittando della circostanza favorevole che i due composti sono diversamente colorati.

Ma anche l'applicazione del metodo di Retgers al nostro caso presentava difficoltà non lievi. Non era possibile preparare cristalli di miscela facendo evaporare soluzioni miste dei due composti per la ragione ch'essi sono praticamente insolubili in acqua.

Bisognava quindi prepararli contemporaneamente in seno allo stesso liquido. Ma qui s'incontrava la difficoltà che i composti si formano con velocità diversa.

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei XVI (1907), 72.

⁽²⁾ Atti del Reale Istituto Veneto (1911), LXX, parte II, 899.

⁽³⁾ Zeitsch. f. anorg. Ch. LXXI (1911), 347.

⁽⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. VIII, 6.

Mentre il composto di rame si separa quasi subito appena si aggiunge ad una soluzione concentrata di persolfato un sale di rame e piridina, quello di argento si separa soltanto dopo che è avvenuta l'ossidazione dell'argento alla forma bivalente. Questa ossidazione avviene a freddo e in pochi minuti, ma è prevedibile l'inconveniente che il sale argentario o una parte di esso si separi dalla soluzione soltanto dopo che tutto il sale di rame sia già cristallizzato.

Dapprima ho tentato di ovviare a questo inconveniente aggiungendo solfato di rame e piridina alla soluzione di persolfato potassico (previamente addizionata di nitrato di argento e piridina) soltanto quando detta soluzione aveva raggiunto il massimo della colorazione aranciata cioè quando era imminente la cristallizzazione del composto argentario. Numerosi tentativi eseguiti a concentrazioni diverse mi mostrarono però in seguito ch'è possibile ottenere buoni risultati, cioè prodotti omogenei, anche introducendo contemporaneamente il sale di rame e quello di argento nella soluzione di persolfato, purchè si operi con soluzioni diluite. Impiegando una soluzione di persolfato potassico all'uno per cento, il persolfato di rame-piridina non si separa subito: si ha una soluzione soprasatura molto stabile e si può approfittare di questo ritardo per fare avvenire in seno al liquido stesso l'ossidazione dell'argento. Così da soluzioni diluite, e variando il rapporto tra argento e rame, ho potuto ottenere una serie di soluzioni solide cristalline, diversamente colorate (dall'aranciato, al giallo-grigio, al giallo-verdastro, al verde-oliva, al verde-azzurro) ognuna delle quali esaminata al microscopio risulta omogenea per forma e colore.

L'esistenza di questi cristalli di miscela sta a dimostrare l'isomorfismo tra i due composti in questione.

I cristalli misti molto ricchi in rame sono verdi azzurri, ben formati, e ricordano nell'aspetto il composto puro di rame; mentre quelli molto ricchi in argento sono aranciati e si presentano in aggregati a somiglianza del composto argentario.

Tutti i cristalli misti sono abbastanza stabili allo stato di secchezza: lasciati invece a contatto dell'acqua madre subiscono, come il composto argentario, una completa riduzione e si ridisciolgono.

Com'era facile prevedere, l'analisi dei cristalli misti confermò ch'essi sono da considerare come miscele del composto rameico col composto argentario.

Dall'analisi di un campione giallo-verdastro ancora un po' umido si ebbero i seguenti risultati:

gr. 2,1304 di sostanza fornirono gr. 0,2664 di cloruro di argento e gr. 0,0952 di ossido rameico;

gr. 0,3282 di sostanza fornirono gr. 0,2226 di solfato di bario;

gr. 1,0014 di sostanza. previa riduzione con solfato ferroso, diedero per distillazione con soda caustica gr. 0,4423 di piridina che venne titolata acidimetricamente.

Da questi risultati si calcola per il rapporto atonico $\frac{Ag}{Cu}$ il valore di $\frac{1}{0,6438}$, e per il metallo misto Ag (Cu) contenuto nei cristalli il peso atonico medio 90,27. Da ciò consegue che il rapporto $\frac{Ag(Cu)}{SO_4} = \frac{1}{2,02}$ e quello $\frac{Ag(Cu)}{Py} = \frac{1}{3,92}$

Come si vede questi rapporti corrispondono alla formula:



Chimica. — *Composti di sali alcalini e alcalino-terrosi con basi organiche* ⁽¹⁾. Nota di F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mentre sono stati preparati moltissimi idrati e parecchi ammoniacati di sali alcalini e alcalino-terrosi, si conoscono pochi composti di questi sali con sostanze organiche a carattere basico. Nella letteratura sono descritti alcuni composti di sali alcalini con l'urea ⁽²⁾ e con la tiourea ⁽³⁾, e recentemente Pfeiffer ⁽⁴⁾ ha descritto due composti formati dalla piridina coi sali di potassio e di sodio dell'acido complesso cromipiridinsolfocianico. Sono molto noti per il loro impiego terapeutico il composto che il benzoato di sodio forma colla caffeina — che secondo le ricerche recenti di Pellini ⁽⁵⁾ esisterebbe soltanto in soluzione, mentre allo stato solido sarebbe una miscela dei componenti — e il composto di acetato di sodio ed esametilentetrammina, noto in terapia sotto il nome di cistopurina.

In continuazione delle ricerche eseguite in questo Laboratorio sui composti di sali idrati con l'esametilentetrammina ⁽⁶⁾ e con la caffeina ⁽⁷⁾, ho fatto reagire con queste basi diversi sali alcalini e alcalino-terrosi.

⁽¹⁾ Dessaignes J., 1857 pag. 545; Werther, J. pr., 35, 5.

⁽²⁾ Rosenheim e Loewenstamm, Z. f. anorg. Chem., 34, 73.

⁽³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges., 39, (1906), 2124.

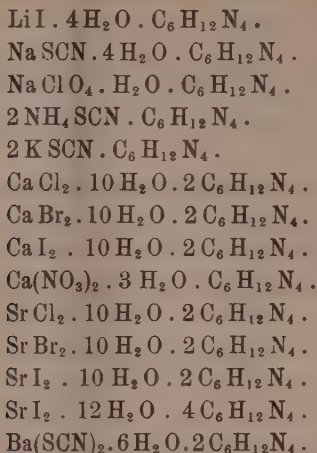
⁽⁴⁾ Questi Rendiconti, 1910, I, 239, 333.

⁽⁵⁾ Barbieri e Calzolari, Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584; 1911, I, 119, 164; Barbieri e Lanzoni, ibid. 1911, I, 161.

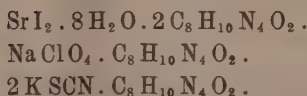
⁽⁶⁾ Calzolari, Atti del R. Istituto veneto di Scienze e Lettere, LXX, II, 937.

⁽⁷⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

Con l'esametilentetrammina ho ottenuto i seguenti composti:



e con la caffeina:



Tutti questi composti sono ben cristallizzati, ed è facile assicurarsi, anche col semplice esame microscopico, che si tratta di sostanze omogenee e non di miscele. Essi sono quasi tutti stabili all'aria, anche quelli ottenuti da sali igroscopici come il cloruro di calcio o da sali facilmente alterabili come l'ioduro di calcio e quello di litio. Si dimostrano lievemente igroscopici soltanto quei composti che contengono due molecole di sale alcalino per una di base.

Quanto al grado d'idratazione di questi composti, notiamo che i sali di potassio e di ammonio sono anidri, mentre i composti di sodio e di litio sono idrati; che i sali alogenati di calcio e di stronzio assumono due molecole di esametilentetrammina e 10 molecole d'acqua come i sali alogenati di magnesio, manganese, cobalto e nichel nei composti descritti in una Nota precedente ⁽¹⁾, e che il composto $\text{SrI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ corrisponde perfettamente ai composti degli ioduri di magnesio, manganese, cobalto e nichel con la caffeina ⁽²⁾.

Quanto alla tecnica della preparazione, notiamo che, in generale, per avere i composti in cristalli ben formati, giova impiegare un eccesso del sale alcalino o alcalino-terroso rispetto alla base.

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei, 1910, II, 584.

⁽²⁾ Atti R. Istituto veneto, loco citato.

PARTE SPERIMENTALE.

Ioduro di litio — esametilentetrammina



Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di ioduro di litio ed esametilentetrammina per lenta evaporazione nel vuoto.

Dà facilmente soluzioni soprasature. La separazione è facilitata dalla presenza di un eccesso di ioduro di litio. Cristalli incolori trasparenti, non igroscopici; non ingialliscono all'aria.

	Calcolato	Trovato
Li	2.02	2.08
I	36.67	36.39
N	16.19	16.09

Solfocianuro di sodio — esametilentetrammina



Dalla miscela delle soluzioni concentrate dei componenti si separa lentamente in cristalli ben formati, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Na	7.84	8.12
SCN	19.81	19.43-19.54
N	19.11	18.70

Perclorato di sodio — esametilentetrammina



Si prepara come il precedente. È bene impiegare un eccesso di perclorato di sodio. Lunghi prismi ialini, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Na	8.20	8.50-8.08
ClO ₄	35.44	35.28
N	19.97	19.42

Solfocianuro di ammonio — esametilentetrammina



Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di solfocianuro d'ammonio (4 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente

su acido solforico. Grossi prismi a base rombica lievemente igroscopici. L'ammoniaca venne dosata distillando con magnesia la soluzione del composto.

	Calcolato	Trovato
NH ₃	11.65	12.05
SCN	39.73	39.48-39.56
N (ammon., totale)	28.75	28.40-28.52

Solfocianuro di potassio — esametilentetrammina
 $2 \text{KSCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Si prepara come il precedente. Cristalli perfettamente simili a quelli del composto d'ammonio, e pure igroscopici.

	Calcolato	Trovato
K	23.38	23.30
SCN	34.72	34.54
N	16.75	16.62

Cloruro di calcio — esametilentetrammina
 $\text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Si ottiene mescolando soluzioni concentrate di cloruro di calcio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristallini regolari incolori, ialini, non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

	Calcolato	Trovato
Ca	7.01	7.08
Cl	12.41	12.04-12.21
N	19.61	19.78

Bromuro di calcio — esametilentetrammina
 $\text{CaBr}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Si prepara come il precedente. Cristalli incolori, trasparenti, inalterabili all'aria.

	Calcolato	Trovato
Br	24.20	24.01
N	16.97	16.83

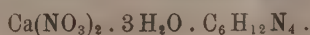
Ioduro di calcio — esametilentetrammina



Si ottiene mescolando soluzioni concentratissime di nitrato di calcio (2 mol.), ioduro di sodio (4 mol.) e di esametilentetrammina (2 mol.). Cristallini prismatici, incolori, trasparenti, stabili all'aria, non deliquescenti.

	Calcolato	Trovato
Ca	5.31	5.22
I	33.65	33.35-33.42
N	14.85	15.26-15.03

Nitrato di calcio — esametilentetrammina



Si prepara sciogliendo a caldo in pochissima acqua nitrato di calcio (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.). Per raffreddamento e col riposo si separano prismi ialini non deliquescenti, solubilissimi in acqua.

	Calcolato	Trovato
Ca	11.18	11.12
NO ₃	34.60	34.18
N (ammon.)	15.64	15.57

Cloruro di stronzio — esametilentetrammina



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Cristalli trasparenti, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	14.15	14.01
Cl	11.46	11.28
N	18.10	17.98

Bromuro di stronzio — esametilentetrammina



Si prepara come il corrispondente composto di calcio. Grossi cristalli tabulari, ialini.

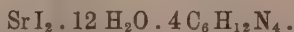
	Calcolato	Trovato
Br	22.58	22.05-22.19
N	15.83	15.99

Ioduro di stronzio — esametilentetrammina



Si ottiene mescolando soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e di esametilentetrammina (1 mol.) e lasciando evaporare lentamente su acido solforico. Cristalli tabulari, incolori, inalterabili all'aria.

	Calcolato	Trovato
Sr	10.92	11.01
I	31.65	31.98
N	13.97	13.06-13.40



Si ottiene dalle soluzioni di ioduro di stronzio (1 mol.) ed esametilentetrammina (2 mol.), oppure ricristallizzando il composto precedente. Cristalli regolari, ialini, stabilissimi all'aria, non igroscopici.

	Calcolato	Trovato
Sr	7.83	7.83
I	22.70	22.50-22.66
N	20.05	20.52-20.31

Solfocianuro di bario — esametilentetrammina



Si prepara dalle soluzioni concentrate di solfocianuro di bario (1 mol.) ed esametilentetrammina (1 mol.), in cristalli incolori, trasparenti.

	Calcolato	Trovato
Ba	21.40	22.7-21.34
SCN	18.10	17.94-18.08
N	17.46	17.54

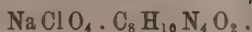
Ioduro di stronzio — caffeina



Si separa dalle soluzioni di ioduro di stronzio (2 mol.) e caffeina (1 mol.), per lenta evaporazione su acido solforico, sotto forma di cristallini prismatici, trasparenti, che all'aria ingialliscono lievemente.

	Calcolato	Trovato
Sr	10.03	9.92
I	29.06	28.60-28.78
N	12.83	12.36-12.53

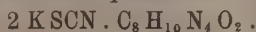
Perclorato di sodio — caffeina



Cristallizza dalle soluzioni molto concentrate di perclorato di sodio (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico. Aghetti incolori, stabili all'aria. Vengono decomposti dall'acqua, con separazione di caffeina cristallizzata.

	Calcolato	Trovato
Na	7.26	7.32
ClO ₄	31.42	31.64
N	17.70	17.31

Solfocianuro di potassio — caffeina



Si prepara come il precedente. Cristalli prismatici aghiformi trasparenti, lievemente deliquescenti; con acqua si alterano, mettendo in libertà caffeina.

	Calcolato	Trovato
K	20.13	19.97
SCN	29.90	29.18
N	14.43	14.06

Matematica. — *Sulla commutabilità del segno lim col segno integrale, nei campi finiti.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra gli alcoli tanacetilici isomeri* ⁽¹⁾. Nota del dott. V. PAOLINI e di BIANCA DIVIZIA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

In una Nota del medesimo titolo, pubblicata l'anno scorso su questi Rendiconti ⁽²⁾, uno di noi ha dimostrato che l'alcool tujlico, o tanacetilico, $C_{10}H_{18}O$, fin allora descritto nella letteratura, e che diversi autori avevano ricavato per vie diverse, con caratteri non sempre del tutto concordanti ⁽³⁾, deve ritenersi come una miscela di due (o più di due) alcoli tujlici isomeri, nella quale predomina in ogni caso un alcool destrogiro, di $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$. Applicando infatti alla presunta miscela, cioè all'alcool tanacetilico, fin allora descritto, di $[\alpha]_D = +69^{\circ},49'$, l'eterificazione con anidride ftalica, e saponificando lo ftalato acido, che si ricava puro per cristallizzazione frazionata del prodotto grezzo, Paolini ottenne l'alcool suddetto, di $[\alpha]_D = +114^{\circ},67'$. Questo, per trattamento con anidride ftalica, a differenza dall'alcool tujlico o tanacetilico originario, non forniva una miscela di eteri, bensì direttamente lo ftalato acido puro con $[\alpha]_D (+8^{\circ},33')$ e p. f. (120°) invariabili, e costituiva perciò, fra i diversi alcoli tujlici isomeri che sono previsti dalla teoria, l'unico termine isolato come individuo chimico.

Volendo portare un ulteriore contributo alla conoscenza di questi alcoli, i quali, per una parte almeno, devono considerarsi come sostanze naturali (infatti, in diversi olii eterei è stato scoperto alcool tanacetilico), abbiamo mirato innanzi tutto ad isolare l'isomero ottico meno fortemente destrogiro, o forse levogiro (o, eventualmente, gli isomeri), che accompagna il predetto alcool tujlico nell'*alcool tanacetilico di riduzione* ⁽⁴⁾; e perciò la nostra ricerca è stata rivolta in principio alle acque madri di cristallizzazione dello ftalato grezzo suddetto, nelle quali acque madri, a misura che quest'ultimo si va spogliando dell'etere ftalico fusibile a 120° (corrispondente all'alcool β -tujlico), si accumula, come è ovvio, l'etere ftalico corrispondente all'isomero ottico cercato. Nondimeno, questo cammino, che in teoria si presenta come il più semplice, ci è stato precluso in pratica dai caratteri del prodotto con cui si aveva da trattare; ed infatti, per quanti tentativi faces-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Vol. XX, 1° sem., pag. 765.

⁽³⁾ Le divergenze sono specialmente notevoli per i valori di $[\alpha]_D$, che oscillano, da un autore a un altro, fra $+45^{\circ},57'$ e $+69^{\circ},49'$.

⁽⁴⁾ Con questo nome indicheremo la miscela di alcoli che si ottiene nella riduzione del tujone, del tanacetone, del sabinolo, con svariati reagenti, miscela che ha caratteri fisici pressochè costanti e $[\alpha]_D$ non mai superiore a $+69^{\circ},49'$.

simo, esso rimaneva persistentemente incristallizzabile, e non ne fu possibile spingere più oltre il frazionamento, nel senso, cioè, di eliminarne, per lo meno, lo ftalato fusibile a 120°, che ancora è contenuto nel prodotto incristallizzabile. Potemmo solo constatare che, saponificando tale prodotto (qualche volta estratto prima, a caldo, con benzina del petrolio, allo scopo di rimuovere più che possibile l'etere ftalico fondente a 120°), si ricavava un alcool dal p. eb. 206-209°, ma con $[\alpha]_D$ molto inferiore a quello del prodotto di partenza, oscillante, cioè, fra + 43° e + 45°.

Anche il tentativo già accennato da uno di noi nella Nota suddetta, di pervenire, cioè, all'alcool in questione utilizzando come materiale di partenza non più le porzioni chetoniche dell'olio di tanaceto, ricche di β -tujone, bensì quelle dell'olio di tuja (nelle quali predomina invece un chetone levogiro, l' α -tujone) non ci portò neppure esso allo scopo. Difatti, avendo applicato alle frazioni chetoniche d'olio di tuja ⁽¹⁾ il laborioso processo descritto da Wallach per l'isolamento dell' α -tujone (consistente nel trattamento di esse con semicarbazide, e nella cristallizzazione frazionata del semicarbazone grezzo) ⁽²⁾, ci siamo inaspettatamente imbattuti, anzichè nell' α -tujone di $[\alpha]_D = -10^\circ, 23'$, in un chetone isomero, il quale è, invece, destrogiro, ed il quale, avuto riguardo al suo potere rotatorio, non è nemmeno il β -tujone, ma sembra costituire l'antipodo ottico dell' α -tujone, avendo noi trovato per esso $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$.

Su questo nuovo chetone, non volendo noi in questa Nota occuparci se non degli alcoli, torneremo a riferire prossimamente; ma intanto notiamo sin d'ora, che esso, malgrado sia diverso dal β -tujone, purtuttavia, nella riduzione con sodio e alcool, si comporta in modo sostanzialmente identico alla parte chetonica dell'olio di tanaceto, ricca appunto di β -tujone. Infatti, dalla riduzione di esso abbiamo ricavato una miscela di alcoli con caratteri alquanto simili a quelli indicati da Semmler, da Tschugaeff e da Kondakow per l'alcool tanacetilico di riduzione:

Alcool tanacetilico		Alcool tujlico	
dal tanacetone, o dal sabinolo		dal chetone con $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$	
p. eb.	208°		208-210°
$[\alpha]_D$	+ 69°, 49' ⁽³⁾ , + 45°, 57' ⁽⁴⁾ .		+ 54°, 16'

e nella quale, analogamente come nell'alcool tanacetilico di Semmler, pre-

⁽¹⁾ Cogliamo l'occasione per ringraziare la Casa Schimmel e C. di Lipsia, che, con grande liberalità, mise gentilmente a disposizione del prof. A. Peratoner, direttore dell'Istituto, una notevole quantità di olio di tuja, non facile ad aversi in commercio.

⁽²⁾ Annalen, 336, 260 (1904).

⁽³⁾ Tschugaeff, Berichte 33, 3118 (1900).

⁽⁴⁾ Kondakow, Chem. Zeit. 26, 721 (1902).

domina l'alcool β -tujlico descritto da Paolini, anche qui isolabile per mezzo dello ftalato acido fusibile a 120°.

Tale risultato, benchè a prima vista sorprendente, non resta però isolato, chè, già Wallach, riducendo con sodio e alcool la porzione chetonica dell'olio di tuja, nella quale, come è noto dalle sue belle ricerche, predomina l' α -tujone, ottenne infatti un alcool tujlico che, fino ad oggi per lo meno, si è considerato come identico all'alcool tanacetilico ottenuto riducendo la porzione chetonica dell'olio di tanaceto, nella quale, come si sa, prevale invece il β -tujone.

Noi stessi, riducendo con sodio e alcool alcune porzioni chetoniche di olio di tuja (e precisamente quelle che nel frazionamento del semicarbazone grezzo — fatto secondo Wallach — si isolano sotto forma di prodotto con p. f. compreso fra 140-170°, dal quale si rigenerano per idrolisi con anidride ftalica), non abbiamo avuto un risultato molto diverso, ottenendo infatti un miscuglio di alcoli sostanzialmente identico con quello che abbiamo sopra chiamato « alcool tanacetilico di riduzione » :

Alcool dalle dette frazioni d'olio di tuja		Alcool tanacetilico di riduzione
p. eb.	208-210°	208°
		+ 69°, 49' (Tschugaeff)
[α] _b	+ 58°, 5'	+ 45°, 57' (Kondakow)

Tale identità ci si è più specialmente palesata nei nostri tentativi (infruttuosi) di ricavare da dette miscele nuovi alcoli tujlici, per il tramite di ftalati acidi; difatti, nell'eterificazione con anidride ftalica potemmo osservare un contegno del tutto analogo a quello dell'alcool tanacetilico dal tanacetone; si ottenne, cioè, un prodotto di reazione dapprima semifluido, che, per conveniente riposo, solidificò, e da cui, dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, si ricavava lo ftalato acido di β -tujle (p. f. 120°) già descritto da Paolini.

Ma se qui facciamo cenno di questo risultato, non è perchè abbia importanza in se stesso, bensì, unicamente, volendo porre in maggiore rilievo l'analogia di contegno del chetone destrogiro suddetto con ambidue i chetoni che si accompagnano nell'olio di tuja e nell'olio di tanaceto, l' α - ed il β -tujone. Poichè al risultato che si consegue riducendo i loro miscugli (e che a prima vista sorprende, essendo esso all'incirca identico, quale che sia dei due chetoni a prevalere sull'altro) non sarebbe estranea — giudicando almeno dalle osservazioni del Wallach — una eventuale trasformazione dell' α -tujone nell'isomero β , per parte dell'etilato sodico, così, anche al risultato da noi avuto nella riduzione del chetone destrogiro suddetto, dovrebbe darsi, a parer nostro, un'interpretazione analoga.

Si vede così, che, in dipendenza dal reattivo usato per trasformare i diversi tujoni nei corrispondenti alcoli tujlici — dato cioè l'inatteso intervento dell'etilato sodico alla reazione — non vi è molta probabilità che la

conoscenza di nuovi tujoni possa condurre alla scoperta di nuovi alcoli tujlici; sembrerebbe anzi, al contrario, che, almeno per questa via, un certo numero di alcoli tujlici sia destinato a rimanerci sconosciuto.

Considerando allora, che per gli alcoli tujlici la teoria fa prevedere un numero di isomeri superiore a quello dei chetoni (dappoichè negli alcoli è contenuto, rispetto ai chetoni, ancora un atomo di carbonio asimmetrico), appare subito ovvia la possibilità che ai due tujoni finora riscontrati nel regno vegetale, l' α - ed il β -, corrispondano alcoli tujlici diversi da quelli fin qui conosciuti. Ma, d'altronde, da numerose osservazioni, dovute specialmente a Charabot ⁽¹⁾ è risultato che, nell'attività fisiologica delle piante, i naturali precursori dei chetoni sono appunto gli alcoli secondari, essendo questi destinati ad ossidarsi allorchè, in un secondo periodo dell'attività vitale, i processi respiratori prendono il sopravvento sui processi di assimilazione. Avuto riguardo a tutto ciò, non sarebbe quindi da escludersi, che ognuno dei due tujoni finora ricavati dalle piante possa avere, in natura, come progenitore, un alcool tujlico diverso da quello che se ne può ottenere in laboratorio, per riduzione; ed abbiamo creduto dunque non privo d'interesse fare delle ricerche in questo senso, esaminando, cioè, quali alcoli tujlici precedono (o anche accompagnano) nelle diverse piante i due tujoni finora conosciuti.

Alcune osservazioni, fatte anteriormente da uno di noi, sull'alcool tanacetilico dell'*assenzio francese*, ⁽²⁾ ci hanno indotto ad iniziare queste ricerche appunto da esso. Difatti, mentre per l' $[\alpha]_D$ di tale alcool si trova indicato nella letteratura ⁽³⁾ il valore $+ 53^\circ$, piuttosto discordante, come si vede, dal valore già dato da Tschugaëff per il suo alcool tanacetilico (dal tanacetone), uno di noi, esaminando da questo punto di vista parecchi campioni di alcool tujlico ricavati dall'olio di assenzio francese con la medesima tecnica già descritta da Charabot (e da me applicata, anzi, non direttamente all'olio, bensì alle frazioni bollenti fra $205-215^\circ$), ebbe costantemente ad osservare, sulle porzioni di p. eb. $08-210^\circ$, il valore, tanto discordante, $[\alpha]_D = + 22^\circ, 20'$.

Mettendo tale osservazione in rapporto col fatto, nel frattempo dimostrato da Paolini, che gli *alcoli tanacetilici di riduzione* costituiscono delle miscele di almeno 2 individui chimici, era molto naturale concepire un sospetto simile anche per l'alcool dell'*assenzio francese*, a malgrado che esso costituisca un prodotto naturale. La notevolissima variabilità dei valori di $[\alpha]_D$ allude infatti ad una variabilità di composizione, quale si può solo aspettarsi da miscele di parecchi individui chimici, essendo infatti ovvio che qualcuno di essi, in relazione con le condizioni di clima e di suolo, e col grado di maturità della pianta, ecc., può più o meno preponderare, influenzando così notevolmente sulla composizione della miscela.

⁽¹⁾ Compt. rend. 130, 923; Bl. III, 23, 474 (1900).

⁽²⁾ Charabot, A. ch. VII, 21, 267 (1900).

⁽³⁾ Quest'alcool, nell'olio di assenzio francese, si accompagna con due tujoni isomeri, fra i quali prepondera il β -tujone. Cfr. Wallach, Amalen 336, 268 (1904).

In base a tale considerazione, ci siamo dunque accinti ad isolare dalle porzioni sopranominate (bollenti fra 208-210°, e con $[\alpha]_D = +22^\circ, 20'$) qualcuno fra i diversi (almeno 2) individui chimici, ed abbiamo infatti conseguito, almeno in parte, l'intento, isolando un alcool tujlico destrogiro diverso dal β -tujlico descritto da Paolini, ed i cui caratteri non lasciano dubbio sulla sua natura di individuo chimico.

Il procedimento col quale noi siamo pervenuti ad isolarlo è sostanzialmente identico a quello descritto da Paolini per l'alcool β -tujlico Dal prodotto grezzo di eterificazione con anidride ftalica (il quale, appena preparato è, nel caso in discorso, pressochè liquido, e si consolida solo per lungo riposo), dopo ripetute cristallizzazioni da benzina del petrolio, abbiamo ottenuto lo ftalato acido puro con $[\alpha]_D (+2^\circ, 28')$ e p. f. (95-96°) invariabili per ulteriore cristallizzazione. Dall'etere acido, per saponificazione, abbiamo infine ricavato l'alcool suddetto, con $[\alpha]_D = +50^\circ, 01'$.

Rimandiamo ad una prossima Nota la descrizione più minuta delle nostre esperienze, ed intanto riassumiamo nella seguente tabella alcuni dei più importanti dati concernenti gli alcoli tanacetilici:

Provenienza	MISCELE DI ALCOOI ELABORATE				FTALATI ACIDI		ALCOOLI PURI DAI FTALATI			
	Caratteri				Caratteri		Caratteri			
	p. eb.	d.	n_D	$[\alpha]_D$	p. f.	$[\alpha]_D$	p. eb.	d.	n_D	$[\alpha]_D$
1. Frazioni chetoniche dell'olio di tanaceto	206-9°	0,925	1,4635	$+69^\circ, 49'$	120°	$+8^\circ, 33'$	206°	0,9229	1,4625	$+114^\circ, 67'$
2. Frazioni chetoniche dell'olio di tuja:										
a) corrispondenti al semicarbazone fusibile a 186-8°, donde il chetone di $[\alpha]_D = +10^\circ, 03'$	208-10°	—	—	$+54^\circ, 16'$	120°	$+8^\circ, 04'$	206-7°	—	1,4625	$+113^\circ, 84'$
b) corrispondenti al semicarbazone con p. f. 140-170° . .	208-10°	—	—	$+58^\circ, 5'$	120°	$+8^\circ, 18'$	206°	0,9229	1,4625	$+113^\circ, 34'$
3. Olio di assenzio francese.	208-10°	0,938	1,4791 (a 16°)	$+22^\circ, 20'$	95-96°	$+2^\circ, 28'$	206°	0,923	1,4759	$+50^\circ, 01'$

Per ciò che riguarda, infine, la nomenclatura, chiameremo provvisoriamente alcool δ -tujlico il nuovo alcool dall'assenzio francese, riservando il nome di γ -tujlico all'altro alcool (o ad uno degli altri) che accompagnano il δ - nell'olio di assenzio.

Chimica. — *Il sistema ternario argento-stagno-piombo* ⁽¹⁾. Nota di N. PARRAVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Per mostrare come in pratica ci si possa servire delle conoscenze acquisite con la discussione fatta recentemente da me e Sirovich sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari con lacuna di miscibilità allo stato solido ⁽²⁾, e per mostrare nello stesso tempo l'utilità che si ha a servirsi dei principii allora stabiliti per la delimitazione dei diversi campi di stato in cui viene a trovarsi diviso il triangolo delle concentrazioni, svolgo qui la teoria dell'andamento della solidificazione nei miscugli ternari di argento-stagno-piombo.

Le considerazioni che espongo vanno perciò a completare le brevi osservazioni teoriche che in un precedente lavoro sul sistema argento-stagno-piombo ho premesso alla esposizione delle esperienze ⁽³⁾.

Recentemente R. Sahmen ⁽⁴⁾ ha ampiamente discusso tre casi di cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità estesa fino ai sistemi binari limiti, e comprendenti rispettivamente un punto eutettico od un punto invariante, di primo o di secondo ordine, i quali rientrano nel 3° tipo dei casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato solido da noi trattati ⁽⁵⁾. La discussione che qui espongo riguarda invece un sistema con due punti invarianti, un eutettico e un punto di trasformazione di primo ordine, e senza cristalli misti ternari.

La supposizione che si fa è che il sistema AB (Sn-Ag) (fig. 1) presenti un composto D(Ag₃Sn) il quale non forma cristalli misti con A (Sn) e li forma invece con B(Ag), ma fino ad una certa concentrazione; il sistema BC(Ag-Pb) non presenti cristalli misti, e il sistema CA(Pb-Sn) presenti cristalli misti in un certo intervallo di concentrazione verso C(Pb).

La superficie ζ_s del sistema ternario, ammettendo che in questo non compaiano nè cristalli misti ternari nè composti ternari, è qui tutta costituita dalla superficie binodale, e per determinarne le caratteristiche basta far ruotare un piano che, mantenendosi tangente alle curve $\zeta_s(AB)$ e $\zeta_s(AC)$, vada successivamente descrivendo la superficie cercata.

La $\zeta_s(AB)$ è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ del punto A va a quella del punto D, da un altro segmento di retta che

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 417, 478, 569, 621 (1911).

⁽³⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 818 (1911). Nella fig. 1 di questo lavoro a pag. 816 il vertice n della retta Dn deve immaginarsi coincidente con e'' .

⁽⁴⁾ Zeit. Phys. Ch., 79, 421 (1912).

⁽⁵⁾ Gazz. Chim. Ital., 41, I, 631 (1911).

dalla ordinata ζ di D va a quella di r , e da un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di r a quella di B — r è la composizione del cristallo misto limite di D e B —.

La $\zeta_s(AC)$ è costituita da un segmento di retta che dalla ordinata ζ di A va a quella di s , e di un tratto di curva che si raccorda a questo segmento e che va dalla ordinata ζ di s alla ordinata ζ di C — s è il cristallo misto limite di A e C —.

La $\zeta_s(BC)$ è un segmento di retta che dalla ordinata ζ di B va a quella di C.

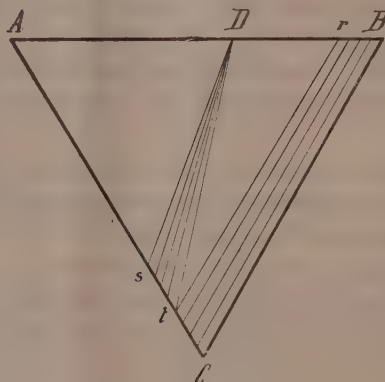


FIG. 1.

Il piano generante la superficie ζ_s può quindi considerarsi partente dalla posizione individuata dai due segmenti retti di $\zeta_s(AB)$ e $\zeta_s(AC)$, i quali partono entrambi da $\zeta_s(A)$ e vanno l'uno al punto $\zeta_s(D)$ e l'altro al punto $\zeta_s(s)$. In questa posizione il piano generatore della superficie binodale individua il triangolo di tre solidi ADs. Con movimento successivo, esso piano, pur sempre passando per il punto $\zeta_s(D)$, si muove sul segmento di curva della $\zeta_s(AC)$ fino a comprendere il punto $\zeta_s(r)$, e quindi il segmento di retta $\zeta_s(Dr)$, determinando così un nuovo triangolo di tre solidi $\zeta_s(Drt)$. Abbandonata questa posizione, il nostro piano, mantenendosi sempre tangente alla $\zeta_s(AB)$ ed alla $\zeta_s(AC)$ sulla parte curva di esse, termina di descrivere la superficie ζ_s quando la generatrice della superficie binodale originatasi va a passare per i punti $\zeta_s(B)$ e $\zeta_s(C)$.

La superficie ζ_s — se, come si fa l'ipotesi, non si presentano lacune di miscibilità allo stato liquido —, è costantemente concava, e, se si prende a considerare il sistema ad una temperatura tanto bassa che tutti i possibili miscugli esistano solo allo stato solido, giace tutta al di sopra della ζ_s .

In questo caso, nel triangolo delle concentrazioni possono distinguersi quattro campi. Nel campo ADs ogni miscuglio è scisso nei tre solidi A,

D, s ; nel campo sDt ogni miscuglio è costituito di composto D e di un cristallo misto binario della serie st ; nel campo Dtr ogni miscuglio risulta di composto D e di cristalli misti r e t ; e in fine nel campo $tBCr$ ogni miscuglio è costituito di due solidi, un cristallo misto binario della serie rB e uno della serie tC .

Innalzando la temperatura, le due superficie si vanno avvicinando, finchè la ζ_i tocca la ζ_s .

Per trattare del caso che ci interessa, supporremo che il primo contatto avvenga nel triangolo di tre solidi ADs. Con successivo innalzamento di

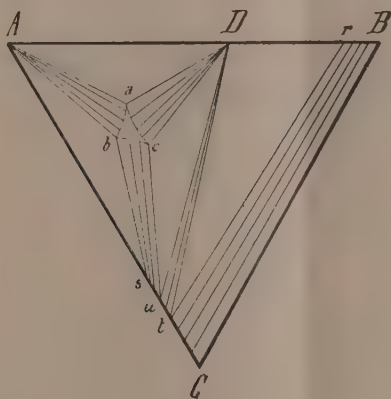


FIG. 2.

temperatura la ζ_i passa al di sotto della ζ_s , ed è possibile tirare tre piani individuanti tre triangoli di tre fasi dei quali due passano rispettivamente per i punti $\zeta_s(A)$, $\zeta_s(D)$ e $\zeta_s(A)$, $\zeta_s(s)$ e sono tangenti alla superficie ζ_i , ed il terzo, passando per D, oltre ad essere tangente alla ζ_i è anche tangente alla parte rigata della superficie ζ_s compresa al di sopra del campo Dst .

I tre triangoli di tre fasi ora detti sono raccordati da tre falde rigate della superficie di regola individuante gli equilibri eterogenei, le proiezioni delle quali sono indicate nella fig. 2.

Nel triangolo delle concentrazioni compare quindi il campo abc ove esistono miscugli liquidi omogenei.

Per innalzamento della temperatura i punti a , b , c vanno descrivendo le curve di equilibrio univariante convergenti nel punto di primo contatto delle superficie ζ , ed i triangoli di tre fasi ADa , Asb mantengono i loro vertici di solido passanti rispettivamente per i punti A, D, ed A, s , mentre il triangolo di tre fasi Dct va via via descrivendo col suo lato Du il campo di corrispondenza di D col cristallo misto della serie st .

Questo, finchè il punto u non sia andato in t . Quando questo succede si ha un punto invariante, il quale, data la posizione del punto c rispetto ai vertici del triangolo di tre solidi Dtr , deve essere un punto di trasformazione di primo ordine.

Per successivo innalzamento di temperatura, il quadrilatero, che si è formato quando il punto u si è portato in t , si scinde in due triangoli secondo la diagonale rc , e il triangolo delle concentrazioni si presenta allora diviso nei campi che sono indicati nella fig. 3.

Mentre i vertici d e c dei due triangoli Ddr e zcv descrivono due curve di equilibrio monovariante, il vertice D del primo triangolo si mantiene ivi,

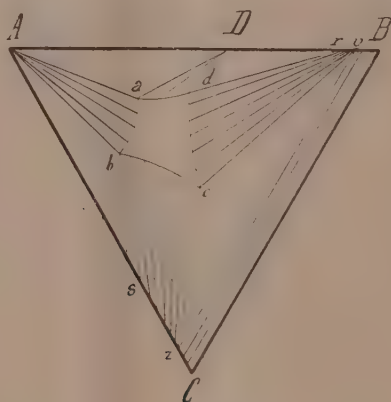


FIG. 3.

il vertice r si mantiene nel punto individuante il cristallo misto limite della serie Br , ed il lato vz va successivamente descrivendo il campo di corrispondenza dei due cristalli misti binari, l'uno appartenente alla serie rB , l'altro alla serie tC (vedi fig. 2).

Quando il lato vz va a coincidere con il lato BC , anche il vertice c si deve portare su BC . Nel nostro caso però, prima che c si porti su BC , il vertice b si sarà portato sul lato AC , e il vertice a sul segmento AD . Con successivo innalzamento di temperatura il punto d si porterà anch'esso sul segmento AD . Infine i quattro segmenti di curva ab, bc, cd, da andranno scomparendo nella maniera nota, e, quando essi saranno scomparsi, tutti i miscugli esisteranno stabilmente solo allo stato liquido.

Per studiare i fenomeni di solidificazione, tracciamo nel triangolo delle concentrazioni le linee di equilibrio univariante ed i punti invarianti. Si ottiene così la fig. 4 dove è segnata anche la proiezione della superficie finale di solidificazione, proiezione che si presenta simile a quella della superficie

binodale mentre ne è ben diverso il significato. Infatti, mentre la superficie binodale è individuata completamente per ogni temperatura e va variando di forma e di posizione col variare di questa, la superficie di solidificazione viene ad essere descritta col variare della temperatura, e ad ogni temperatura corrisponde una unica linea che è l'isoterma relativa.

Nel caso di cui si tratta, la superficie finale di solidificazione risulta costituita di una falda rigata a generatrici orizzontali staccantisi dal piano $t(BC)$ ed abbassantisi verso il vertice A fino al di sopra dei punti r, t ; comprende poi un triangolo di cui i vertici si trovano alla stessa altezza rispettivamente sui punti D, t, r , e quindi una falda elicoidale a generatrici

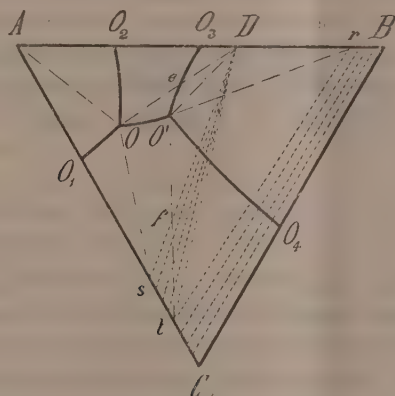
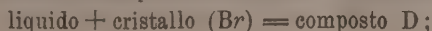


FIG. 4.

orizzontali, le quali, partendo dalla orizzontale al di sopra di Dt , si abbassano fino al di sopra di s , mantenendosi appoggiate alla verticale per D . Infine la superficie termina con un triangolo i cui vertici si trovano alla stessa altezza sulle verticali per A, D ed s .

Tutti i miscugli del campo $BCtO'rB$, separando primariamente un cristallo misto binario della serie Ct o Br , pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_4O' : però quelli compresi nel campo $BCtrB$ danno origine a liquidi che non giungono in O' , ed al termine della solidificazione risultano costituiti di due cristalli misti binari, uno della serie Br , l'altro della serie Ct .

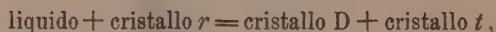
I miscugli compresi nel campo $rO'O_3Dr$ pervengono sulla linea di equilibrio univariante O_3O' separando primariamente un cristallo misto della serie Br ; però, di essi, solo quelli del triangolo $DO'r$ pervengono con separazione secondaria in O' . Quelli del campo $O_3O'DO_3$, giunti sulla O_3O' , la seguono, finchè in essi si compie la reazione



ma, data la loro posizione, dopo che il punto che li rappresenta è stato toccato dal lato rd (fig. 3) del triangolo di tre fasi, essi vengono toccati dal lato Dd : allora l'intera quantità di cristallo (Br) scompare, l'equilibrio torna ad essere bivariante, il liquido abbandona la curva $O_3 O'$ e, seguitando a separare D , si porta sulle curve univarianti $O_2 O$, $O'O$, a seconda che appartiene rispettivamente al campo $DeO_3 D$ oppure $DeO'D$.

Giunto il liquido su queste curve, esso separa, oltre a D , rispettivamente il solido A o il cristallo misto della serie ts , e si porta in O dove finisce di solidificare separando A , D ed s .

Circa la fine della solidificazione dei miscugli compresi nel quadrilatero $rtO'D$ — i quali abbiamo visto che danno tutti origine ad un liquido che perviene in O' — basta notare che i miscugli del triangolo Drt sono compresi nel triangolo dei solidi che dà origine insieme al triangolo di tre fasi DtO' al punto invariante O' , e quindi debbono finire di solidificare in O' , mentre i miscugli del triangolo DtO' , dopo una fermata in O' ove ha luogo la reazione



seguitano a solidificare lungo la $O'O$ perchè la loro posizione è tale che, prima che il liquido si esaurisca nel reagire, l'intera quantità di r presente è scomparsa, e l'equilibrio torna ad essere univariante. Perciò il liquido originatosi segue la linea $O'O$ separando D e un cristallo misto della serie st , e quindi i miscugli del triangolo D/t terminano di solidificare prima di arrivare in O , venendo essi toccati dal lato di corrispondenza solido-solido del triangolo di tre fasi che dà origine alla falda elicoidale della superficie di solidificazione che si estende al di sopra del triangolo Dst . I miscugli del triangolo $DO'f$ danno origine a liquidi che pervengono in O , dove completano la solidificazione separando A , D , s .

I miscugli del campo $O'tsOO'$, dopo aver separato primariamente un cristallo della serie Cs , pervengono sulla linea di equilibrio univariante OO' : i miscugli del triangolo f/ts terminano di solidificare separando secondariamente D e un cristallo misto della serie ts , senza giungere in O , e i miscugli del campo O'/sOO' pervengono, con separazione secondaria di D e di un cristallo misto della serie ts , in O , dove finiscono di solidificare separando i solidi A , D , s .

I miscugli del campo OsO_1O giungono sulla curva di equilibrio monovariante O_1O separando primariamente un cristallo misto della serie Cs , e, dopo aver separato secondariamente A ed s , terminano di solidificare in O separando A , D ed s .

I miscugli del campo $O_3O'OO_2$ separano primariamente D , secondariamente D ed A , oppure D e un cristallo misto della serie ts a seconda che

appartengono al campo $O_3eOO_2O_3$ oppure all'altro $eOO'e$, e terminano di solidificare in s , separando A, D ed s .

I miscugli del campo $O_2OO_1AO_2$ separano primariamente A , secondariamente A e D oppure A ed S a seconda che appartengono al campo AO_2OA oppure a quello AOO_1A , e terminano di solidificare in O separando A, D ed s .

Mineralogia. — *Sulla identità della sinchisite con la parisite.*

Nota del dott. E. QUERCIGH ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, il minerale parisite fu rinvenuto nei giacimenti di smeraldo di Muso dal loro proprietario J. J. Paris, e riconosciuto come una nuova specie dal celebre collezionista italiano Medici Spada, che propose dapprima di chiamarlo musite dal nome della località, poi, più tardi, parisite, in onore dello scopritore, anche per evitare una confusione possibile con la mussite, che è una varietà di diopside.

L'illustre chimico R. Bunsen ⁽²⁾ determinò, in un cristallo avuto dal Medici-Spada, la forma cristallina e la composizione chimica della parisite, e riconobbe che questo minerale appartiene al sistema esagonale e costituisce un fluocarbonato di calcio e degli elementi del gruppo del cerio.

Una nuova e più completa analisi fu eseguita da A. Damour e H. Sainte-Claire Deville ⁽³⁾, ed oltre al confermare i risultati del Bunsen, fece conoscere le quantità rispettive degli elementi rari. Ulteriori studi cristallografici si devono al Des Cloizeaux ⁽⁴⁾, che pubblicò anche le determinazioni degli indici di rifrazione dovute al de Sénarmont, ed al Vrba ⁽⁵⁾: ambedue confermarono il carattere esagonale del minerale.

Nel 1894 G. Nordenskjöld ⁽⁶⁾ riferì alla parisite alcuni piccoli cristalli provenienti da Narsarsuk in Groenlandia, quantunque, a differenza della parisite tipica di Muso, fossero romboedrici. Un'analisi approssimativa, eseguita su quantità molto piccola di sostanza, dette al Nordenskjöld valori in sufficiente accordo con quelli fino allora ottenuti per la parisite.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo. Mi è grato ringraziare una volta per tutte il prof. Zambonini per l'interessamento che mostra per i miei studi.

⁽²⁾ Ann. Chem. Pharm., 1845, LIII, 147.

⁽³⁾ Compt. rend. 1864, LIX, 270.

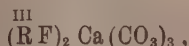
⁽⁴⁾ Traité di Minéralogie, 1874, II, 162.

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. Kryst., 1888, XV, 210.

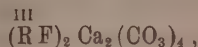
⁽⁶⁾ Geol. Fören. Förh., 1894, XVI, 336.

Nel suo viaggio in Groenlandia del 1897, G. Flink ritrovò il minerale descritto dal Nordenskjöld in cristalli di dimensioni più considerevoli, e ne eseguì uno studio molto accurato e completo ⁽¹⁾. Trovò, così, che i cristalli groenlandesi differivano da quelli del Muso non soltanto per la simmetria cristallografica, ma anche per la composizione chimica: continuò a riferirli provvisoriamente alla parisite, in attesa che ulteriori studi fissassero definitivamente le proprietà di quest'ultimo minerale.

S. L. Penfield e C. H. Warren ⁽²⁾ con nuove analisi della parisite del Muso e di un nuovo giacimento in Ravalli Co., Montana, stabilirono che la composizione chimica della parisite è realmente espressa, come già risultava dalle analisi di Bunsen e di Damour e Deville, dalla formula



nella quale R indica gli elementi del gruppo del cerio. Allora il Flink ⁽³⁾ si decise a considerare il minerale di Narsarsuk come una nuova specie, che propose di chiamare sinchisite, e che differirebbe dalla parisite per il sistema cristallino (trigonale nella sinchisite, esagonale nella parisite), per il peso specifico (3.902 sinchisite, 4.36 parisite), per gli indici di rifrazione ($\omega = 1.6742$ $\epsilon = 1.7701$ sinchisite, Flink; $\omega = 1.569$ $\epsilon = 1.670$ parisite di Muso secondo Sénarmont), e soprattutto, poi, per la composizione chimica, perchè l'analisi della sinchisite eseguita dal Flink, come pure quella fatta dal Mauzelius sullo stesso materiale, conducevano alla formula



che differisce da quella della parisite per una molecola di CaCO_3 in più.

Il nuovo minerale fu accolto nella letteratura mineralogica come una specie ben definita, senonchè nel 1907 G. Cesàro ⁽⁴⁾ trovò che alcuni piccoli cristalli del Muso erano, a differenza di quanto era stato fino allora osservato, trigonali e non esagonali. Lo scorso anno, poi, Ch. Palache e C. H. Warren ⁽⁵⁾ accertarono ugualmente l'appartenenza al sistema trigonale per un minerale di Quincy, avente una composizione identica a quella della parisite tipica, ad onta della sua concordanza cristallografica con la sinchisite. Palache e Warren eseguirono anche delle determinazioni approssimate

⁽¹⁾ Meddel. om Gönland, 1899, XXIV, 29.

⁽²⁾ Am. Journ. of Sc., 1899, CLVIII, 21.

⁽³⁾ Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 1900, n. 9, pag. 82.

⁽⁴⁾ Bull. Acad. Sc. Belg., 1907, pag. 321.

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. Kryst. 1911, II, 332.

degli indici di rifrazione sia della parisite di Quincy, che di quella del Muso ed ottennero valori molto diversi da quelli di Sénarmont, e prossimi, invece, a quelli che Flink aveva trovato per la sinchisite, come risulta dalla seguente tabella:

	Parisite di		Sinchisite (Flink)
	Quincy (Warren)	Muso (Sénarmont)	
ε	1,757	1,670	1,7701
ω	1,676	1,569	1,6742
$\varepsilon - \omega$	0,081	0,101	0,0959

Palache e Warren emisero, in base ai loro risultati, il dubbio che la sinchisite non fosse altro che una parisite alterata, ma questa ipotesi non fu accettata dal Flink ⁽¹⁾, che ha anche ultimamente considerato i due minerali come distinti.

Soltanto nuove ricerche potevano risolvere la questione. Invero, gli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite quali risultano dalle misure di Palache e Flink non sono così concordanti, da far considerare senza altro i due minerali come identici: infatti, per il raggio straordinario la differenza si verifica già nella seconda cifra decimale, cosa che non si verifica certo nei minerali a composizione costante e ben definita: in minerali nettamente diversi come il diopside e la spodumene, gli indici di rifrazione differiscono appena di alcune unità della terza cifra decimale.

Anche per quel che si riferisce alla composizione chimica, la grande autorità di Flink e di Mauzelius e l'accordo che esiste fra i loro risultati analitici non permettono di accogliere senz'altro l'ipotesi che ad impurezze debbano ascriversi le differenze di composizione accertate tra parisite e sinchisite.

Il prof. Zambonini, che possedeva della sinchisite originale di Narsarsuk, avuta in dono tempo addietro dal prof. Böggild di Copenaghen, affidò a me il compito di eseguire le nuove indagini necessarie a risolvere la questione della identità o meno della sinchisite con la parisite.

Cominciai dapprima col rivolgere la mia attenzione alle proprietà ottiche dei due minerali. Da un cristallo di sinchisite e da uno di parisite tipica di Muso furono tagliati, dalla casa Voigt e Hochgesang di Gottinga, due prismi con lo spigolo rifrangente parallelo all'asse ottico ⁽²⁾. I due prismi, eseguiti a perfezione, avevano aspetto un po' diverso: quello di parisite si presentava limpido e trasparente, mentre in quello di sinchisite solo una porzione aveva queste caratteristiche, e le determinazioni furono eseguite appunto su di essa. Per le misure si adoperò un goniometro Fuess n. II: per ottenere

⁽¹⁾ *Handbuch der Mineralchemie* di Doelter, I, 530.

⁽²⁾ L'angolo del prisma era di 26° 1' 15" in quello di parisite e di 20° 14' 1/2, in quello di sinchisite.

luce monocromatica si adoperarono, oltre i sali di sodio, i filtri cementati di Wratten, per i quali il prof. La Rosa ebbe la cortesia di determinare esattamente la lunghezza d'onda corrispondente al massimo del campo di trasparenza.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Parisite di Muso								
	$\lambda=667$	$\lambda=683$	$\lambda=599$	$\lambda=589$	$\lambda=570$	$\lambda=533$	$\lambda=475$	$\lambda=453$
n	1,7657	1,7679	1,7702	1,7712	1,7730	1,7763	1,7809	1,7882
ω	1.6679	1,6691	1,6711	1,6717	1,6727	1,6751	1,6785	1,6841
$\varepsilon-\omega$	0.0978	0.0988	0,0991	0,0995	0.1003	0.1012	0.1024	0.1041

Sinchisite di Narsarsuk								
ε	1,7633	1,7648	1,7685	1,7690	1,7700	1,7743	1,7790	1,7879
ω	1,6691	1,6704	1,6728	1,6730	1,6737	1,6778	1,6802	1,6836
$\varepsilon - \omega$	0,0942	0,0944	0,0957	0,0960	0,0963	0,0965	0,0988	0,1043

Come si vede, gli indici di rifrazione dei due minerali non sono identici, anzi si hanno delle differenze costanti e caratteristiche. Così, ε è nella parisite per tutte le lunghezze d'onda sperimentate più grande che nella sinchisite, mentre il contrario accade per ω , salvo per la luce violetta: quanto alla birifrangenza, nella parisite è alquanto più forte che nella sinchisite. È notevole il fatto che le differenze fra i due minerali vanno diminuendo con la lunghezza d'onda: per $\lambda = 453$ gli indici di rifrazione e la birifrangenza diventano pressochè identici. Sia nella parisite, che nella sinchisite la birifrangenza va aumentando dal rosso al violetto, in modo molto più considerevole per il minerale di Narsarsuk che non per quello di Muso.

Le differenze accertate negli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite sono, però, molto piccole, poichè giungono in un solo caso a tre unità della terza cifra decimale, e non superano, perciò, quelle che si riscontrano comunemente nei cristalli di uno stesso minerale di provenienza diversa e non di rado anche dello stesso giacimento. Nel nostro caso, poi, si spiegano benissimo pensando che il cerio, il lantanio, il praseodimio ed il neodimio entrano sicuramente in proporzioni variabili nella composizione dei nostri minerali, ed è logico l'ammettere che, a seconda delle quantità rispettive di ciascuno di essi, si abbiano lievi variazioni nei valori degli indici di rifrazione.

Come si vede dalla fig. 1, la sinchisite e la parisite presentano una dispersione anomala assai spiccata, specialmente la prima. Si scorge, infatti, assai chiaramente, dalla figura che gli indici di rifrazione non sono una funzione continua della lunghezza d'onda. La presenza della dispersione anomala nei due minerali in questione è, del resto, prevedibile, perchè essi presentano nella porzione visibile dello spettro, numerose bande di assorbi-

mento, in corrispondenza alle quali devono, come è noto, verificarsi anomalie nella dispersione. Per il raggio ordinario l'anomalia è più debole che per lo straordinario, d'accordo col fatto che lo spettro d'assorbimento del primo è, nella parisite, più povero in bande di quello del raggio straordinario. Quanto alla diversa intensità ed alle differenze nell'andamento dell'anomalia nella parisite e nella sinchisite, esse dipendono senza dubbio, almeno in gran

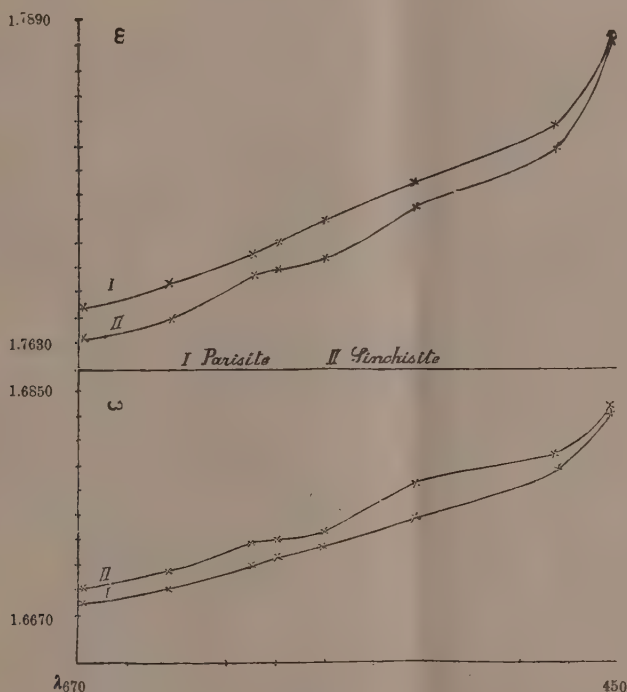


FIG. 1.

parte, dalle disuguali proporzioni rispettive, nei due minerali, degli elementi rari. Infatti, mentre nella parisite di Muso l'ossido di « didimio » costituisce appena $\frac{1}{6}$ della somma degli R_2O_3 , ne forma, invece, circa la quarta parte nella sinchisite. Per mancanza di mezzi adatti non ho potuto spingere oltre, come avrei desiderato, lo studio di queste interessanti anomalie.

Se si confrontano i risultati ottenuti finora, nella parisite e nella sinchisite, per la luce del sodio, abbiamo quanto segue:

	Parisite, Muso Sénarmont	Parisite, Quincy Warren	Sinchisite Quercigh	Sinchisite Flink	Parisite, Muso Quercigh
ϵ	1,670	1,757	1,7690	1,7701	1,7712
ω	1,569	1,676	1,6730	1,6742	1,6717
$\epsilon-\omega$	0,101	0,081	0,0960	0,0959	0,0995

Questa tabella, nella quale, prescindendo dalle determinazioni di de Sénarmont ⁽¹⁾, si scorge la promiscuità dei valori ottenuti per i due minerali, e come la parisite di Quincy sia più vicina alla sinchisite studiata da me, che alla parisite di Muso, basta a dimostrare in modo evidente che sinchisite e parisite sono lo stesso minerale. Tuttavia, per togliere di mezzo ogni possibilità di dubbio, ho voluto anche occuparmi alquanto della composizione chimica del minerale di Narsarsuk.

Le due formule $(\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{F})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ e $(\overset{\text{III}}{\text{R}}\text{F})\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ proposte rispettivamente per la parisite e la sinchisite richiedono quantità notevolmente diverse di terre rare e di ossido di calcio: si ha, infatti, 60,96 % R_2O_3 e 10,41 % CaO nel caso della parisite, e 51,58 % R_2O_3 e 17,47 % Ca in quello della sinchisite. Data la valentia di Flink e di Mauzelius e la concordanza dei risultati da loro ottenuti, non può certo pensarsi ad una inesatta separazione del calcio e delle terre rare: è molto più verosimile ammettere che il materiale analizzato sia stato alterato. Ed invero, il minerale che Mauzelius ebbe dallo stesso Flink, e che questo ultimo riteneva inalterato e puro, conteneva 2,10 % H_2O , eliminabile in gran parte (1,56 %) già a 100°, il che fa dubitare fortemente della freschezza della sostanza analizzata. Il Flink non dà alcuna indicazione precisa sul materiale sottoposto all'analisi: descrivendo la sinchisite, la dice di colore giallo di cera, passante al giallo grigiastro chiaro o bruno, mentre la porzione centrale dei cristalli grandi è di colore grigio cenere chiaro. Anche i cristalli da me studiati hanno agli estremi dell'asse verticale colore bruno-scuro con vivo splendore, ma nella porzione centrale presentano colore più chiaro e splendore molto minore, dando l'impressione di costituire una sostanza più o meno alterata. In alcuni cristalli nella parte centrale si nota addirittura una fascia non molto estesa di sostanza bianco-grigiasta o grigia, meno dura, e che rappresenta, evidentemente, uno stadio di alterazione ancora più progredito. Esaminando nell'interno i cristalli rotti, è facile riconoscere in essi l'esistenza di una struttura zonata e di parti in condizione di freschezza molto diversa. Notevolissimi sono, poi, dei cristalli somiglianti grandemente alla parisite del Muso, perchè presentano dei piani di separazione secondo la base, con quello stesso colore più chiaro e splendore un po' madreperlaceo che già Bunsen ebbe ad osservare nella parisite.

Al microscopio, i frammentini staccati dalle parti nelle quali i cristalli presentano il colore bruno ed il vivo splendore ricordati, si mostrano perfettamente omogenei, trasparenti e privi di qualunque traccia di calcite e di

⁽¹⁾ È possibile che Des Cloizeaux abbia inesattamente trascritti i risultati di de Sénarmont, dovendosi ammettere, altrimenti, un errore troppo grossolano. ϵ di Sénarmont è molto vicino a ω degli altri osservatori, ed ω di Sénarmont diviene molto prossimo al valore vero di ϵ se si legge 1,769 invece di 1,569.

prodotti di alterazione in genere. Le altre porzioni zonate o a splendore diminuito lasciano, invece, riconoscere l'esistenza di vari prodotti di alterazione brunicci, torbidi, indecifrabili, ed anche, qua e là, particole di calcite. Queste osservazioni mutano in certezza i dubbi manifestati sulla freschezza del materiale studiato da Flink e da Mauzelius. È evidente, che l'analisi eseguita sui grossi cristalli di sinchisite non può dare la vera composizione del minerale inalterato: ho, perciò, con grandissima cura, isolato, per quanto mi fu possibile, dal materiale disponibile tutte le particelle brune, splendenti, fresche ed omogenee anche sotto il microscopio. Ho, così, riunito gr. 0,1178 di materiale purissimo, ma essendo la sua quantità troppo scarsa per un'analisi completa, mi decisi a limitare le mie ricerche alla determinazione del calcio e delle terre rare. Il minerale da me preparato, riscaldato per tre ore a 180° non subì la più piccola perdita di peso: si ebbe così la prova che quello analizzato da Mauzelius doveva essere alterato.

Dopo allontanato il fluoro trattando il minerale ripetutamente con H_2SO_4 , sciolsi il residuo in HCl , diluii con acqua e precipitai le terre rare con debole eccesso di ammoniaca. Le terre furono ridissolte in HNO_3 e, dopo aggiunta di acqua ossigenata, riprecipitate con ammoniaca. Nel liquido filtrato fu precipitato il calcio allo stato di ossalato. Si ottennero, così, gr. 0,0729 di terre rare, pesate allo stato di R_2O_3 , meno il cerio, che era sotto forma di CeO_2 . Riducendo il CeO_2 a Ce_2O_3 in base alla quantità di cerio che Flink e Mauzelius hanno trovato essere contenuta nelle terre rare della sinchisite, si ottengono gr. 0,0718 di R_2O_3 , ovvero 60,95 %. L'ossido di calcio ammontò a gr. 0,0141 ossia a 11,96 %. Si ha, perciò:

Sinchisite di Narsarsuk (E. Quercigh)		Parisite di Muso (C. H. Warren)	
R_2O_3	60,95 %		60,71 %
Ca O	11,96		10,70

Così, viene messa fuori di dubbio anche l'identità chimica della sinchisite non alterata con la parisite. È opportuno ricordare che G. Nordenskjöld, analizzando alcuni dei piccoli cristallini di Narsarsuk, che sono i più puri, trovò 12,2 % CaO, una quantità, cioè, uguale a quella rinvenuta da me nel materiale non alterato.

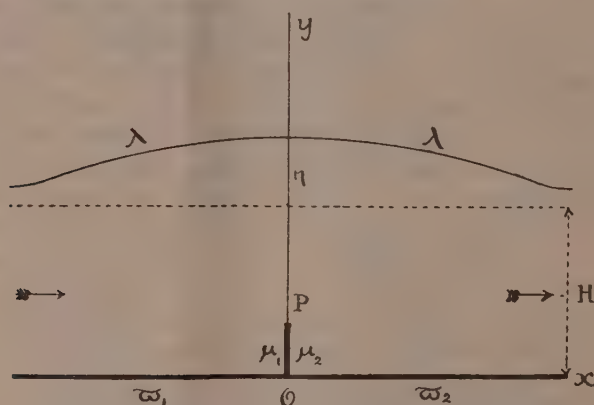
Fra sinchisite e parisite non restava, così, che una lieve differenza nel peso specifico, ma mi fu facile constatare che, adoperando frammentini puri, questa differenza non esiste. Non avendo a mia disposizione una quantità sufficiente di sinchisite pura per eseguire la determinazione del peso specifico col picnometro, ricorsi ad un metodo che il prof. Zambonini ebbe già occasione di adoperare con esito felice. Lasciando cadere in un lungo tubo pieno di tetrabromuro di acetilene due frammentini di uguale peso e sensibilmente della stessa forma di due minerali, cadrà al fondo più rapidamente il mi-

nerale dotato di peso specifico più elevato. Con ripetute prove, mi sono, così, accertato che la velocità di caduta è la stessa per la sinchisite e la parisite inalterate, il che dimostra che il peso specifico dei due minerali è sensibilmente lo stesso. La sinchisite alterata possiede un peso specifico più basso: la sua velocità di caduta è circa $\frac{2}{3}$ di quella di un frammento uguale di sinchisite fresca.

Mi sembra, così, di avere dimostrato definitivamente l'identità della sinchisite e della parisite.

Meccanica — Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato. Nota di U. CRISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Si consideri un canale scoperto a fondo orizzontale, in regime permanente. In una determinata sezione trasversale, e per tutta la larghezza, sia rigidamente connessa al fondo una traversa verticale.



E ovvio che la presenza di questo ostacolo influisce sopra l'andamento della corrente. In particolare il pelo libero λ — orizzontale quando non c'è la traversa — presenta, in prossimità della regione soprastante all'ostacolo, una intumescenza.

Oggetto della presente Nota è di caratterizzare tale intumescenza.

Sieno: $h = \overline{OP}$ l'altezza della traversa; H la profondità del canale a grandi distanze da OP (teoricamente all'infinito, sia a monte che a valle); c il valore assoluto che ivi ha la velocità della corrente; η l'altezza della intumescenza, cioè la differenza fra il massimo scostamento del pelo libero λ dal fondo del canale e la profondità assintotica H del canale stesso; g l'accelerazione di gravità.

Se c è abbastanza rilevante rispetto a $|\sqrt{2gh}|$ [velocità di caduta libera di un grave (nel vuoto) da una altezza pari a quella della traversa] per cui si possa ritenere trascurabile il rapporto $\frac{2gh}{c^2} = \left(\frac{\sqrt{2gh}}{c}\right)^2$, il campo di forza non ha influenza sensibile sul fenomeno, ed è lecito prescindere.

In tal caso, η e h sono legate tra loro, a mezzo di un parametro ausiliario σ_0 , dalle notevoli relazioni (11) e (13). L'andamento del pelo libero λ risulta definito, per mezzo di una quadratura ellittica.

Nel caso, praticamente più interessante, in cui l'accidentalità del fondo è così piccola di fronte alla profondità del canale, per cui del rapporto $\frac{h}{H}$ si possono ritenere trascurabili le potenze superiori alla seconda, si ha la relazione particolarmente semplice:

$$\eta = \frac{\pi h^2}{4H};$$

mentre per il profilo libero [sezione della superficie libera del canale con un piano x, y parallelo alle sponde] si ottiene la seguente equazione:

$$y = H + \frac{\pi h^2}{4H} \operatorname{sech} \frac{\pi x}{2H},$$

il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura.

Come si vede l'andamento qualitativo di λ richiama alla mente il profilo dell'onda solitaria ⁽¹⁾.

Questi risultati si ottengono trattando il problema in due dimensioni e sfruttando il noto metodo di Levi-Civita, che ha già dato luogo a numerose e notevoli applicazioni. Anzi è da una di queste che la questione può farsi dipendere, come ora vedremo.

1. Immaginiamo che il moto avvenga per piani verticali, paralleli alle sponde, col medesimo comportamento per ognuno di essi, lo stato di moto essendo lo stesso su tutti i punti di una generica retta normale alle sponde. Assunto uno dei piani come piano $z=0$ di un sistema di riferimento, basterà occuparsi del moto in questo piano; su esso si assuma la coppia di assi Oxy come è chiaramente indicato in figura.

Il moto della corrente sia *permanente* ed *irrotazionale*.

Le equazioni idrodinamiche si compendiano allora nella seguente relazione:

$$\frac{1}{2}V^2 + gy + p = \text{costante},$$

avendo assunto eguale ad 1 la densità (costante) del liquido, e designando al solito con p la pressione, e V il valore assoluto della velocità.

⁽¹⁾ Come è noto, nella equazione dell'onda solitaria, la sech . compare sotto esponente due. Cfr. ad esempio Lamb, *Hydrodynamics* (terza edizione) [Cambridge, University Press, 1906], art. 248.

Sul pelo libero λ la pressione p è a ritenersi costante, sarà perciò

$$V^2 + 2gy = \text{costante, sopra } \lambda,$$

ovvero, notando che sopra λ è $y = H + y_1$ ($0 \leq y_1 \leq \eta$) — y_1 denotando il sopraelevamento di un generico punto di λ dal livello assintotico H — si può scrivere

$$V^2 \left\{ 1 + \frac{2gy_1}{V^2} \right\} = \text{costante, sopra } \lambda.$$

Introduciamo la condizione che il termine $\frac{2gy_1}{V^2}$, sia trascurabile di fronte all'unità ⁽¹⁾; allora dalla precedente si deduce che V è costante sopra λ , e poichè all'infinito, sia a monte che a valle è $V = c$, sarà senz'altro

$$(1) \quad V = c, \quad \text{sopra } \lambda.$$

Il problema risulta in tal modo indipendente dalla gravità.

2. Si può allora fare rientrare la questione in un problema già posto e ampiamente discusso ⁽²⁾.

Indicando al solito con u, v le componenti di velocità, φ e ψ rispettivamente il potenziale di velocità e la funzione di corrente, e si pone

$$(2) \quad z + iy = s, \quad u - iv = w, \quad \varphi + i\psi = f;$$

w ed f risultano notoriamente funzioni di $z = x + iy$, e sono legate fra loro dalla relazione

$$(3) \quad \frac{df}{dz} = w.$$

Si assuma, per maggiore comodità, $c = 1$, e si ponga

$$(4) \quad w = e^{-i\omega} = e^{-i(\vartheta + i\tau)} = e^{\tau - i\vartheta} \quad (\vartheta \text{ e } \tau \text{ reali}),$$

convenendo che per $z = \infty$ [$|w| = c = 1$] sia $\omega = 0$.

Dalla precedente risulta che la parte reale ϑ di $\omega = \vartheta + i\tau$, definisce in ogni punto l'angolo che la linea di flusso, che lo contiene, forma coll'asse reale. Tale angolo va contato fra 0 e π positivamente nel verso $x \rightarrow y$, partendo dalla direzione positiva dell'asse x , negativamente nel verso opposto.

⁽¹⁾ Questa condizione è inclusa nella ipotesi che la velocità della corrente sia abbastanza rilevante rispetto a $\sqrt{2gh}$, per cui si possa ritenere trascurabile il quadrato del rapporto di quest'ultima alla prima. Basta notare che [cfr. n. 4] è $y_1 \leq \eta \leq h$.

⁽²⁾ Colonnetti, *Sul moto di un liquido in un canale* [Rend. Circ. Mat. di Palermo, 1911, tomo XXXII, pp. 51-87].

Dopo ciò, tenuto conto dell'andamento del fondo del canale, e tenuta presente la (1), in cui si è preso $c=1$, si conclude quanto segue.

La funzione $\omega(z) = \mathfrak{P}(x, y) + i\tau(x, y)$ dev'essere regolare nel campo del moto, deve annullarsi per $z = \infty$, e sul contorno la sua parte reale ed il coefficiente di i devono soddisfare alle seguenti condizioni (vedi figura):

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau = 0 \text{ sopra } \lambda; \mathfrak{P} = 0 \text{ sopra } \sigma_1 \text{ e } \sigma_2, \mathfrak{P} = \frac{\pi}{2} \text{ sopra } \mu_1, \\ \mathfrak{P} = -\frac{\pi}{2} \text{ sopra } \mu_2. \end{array} \right.$$

3. Coi cambiamenti di variabile, definiti dalle relazioni:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} z = z(f), \\ f = iH + \frac{2H}{\pi} \log \frac{1-\zeta}{1+\zeta}. \end{array} \right.$$

si può rappresentare, in modo conforme, il campo del moto nel semicerchio

$$|\zeta| = |\xi + i\eta| = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \leq 1, \quad \eta \geq 0 \quad (1).$$

Riportandoci in tale campo, si trova che la funzione

$$(7) \quad \omega(\zeta) = i \log \left[\frac{1 - i\zeta}{1 + i\zeta} \sqrt{\frac{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}{(1 - \zeta_1\zeta)(1 - \zeta_2\zeta)}} \right],$$

soddisfa a tutte le condizioni volute, essendo ζ_1 e ζ_2 due punti della circonferenza $|\zeta| = 1$ simmetrici rispetto all'asse immaginario ⁽²⁾.

Il punto P del piano z da coordinare ad un ζ assegnato, rimane definito, a norma delle (3) e (4), da

$$(8) \quad z = \int_i^\zeta e^{i\omega} df = \frac{4H}{\pi} \int_\zeta^i \frac{1 + i\zeta}{1 - i\zeta} \sqrt{\frac{(1 - \zeta_1\zeta)(1 - \zeta_2\zeta)}{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}} \cdot \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2}.$$

4. *Equazioni parametriche del pelo libero.* — Per fare descrivere a z il pelo libero λ , bisogna che ζ percorra l'asse reale; mandando per es. z da 1 a -1 si descriverà λ dall'infinito a monte fino all'infinito a valle. Poichè per $\zeta = 0$ si assume $x = 0$, avremo per un generico punto z di λ

$$(9) \quad z - iy_0 = \frac{4H}{\pi} \int_\zeta^0 \frac{1 + i\zeta}{1 - i\zeta} \sqrt{\frac{(1 - \zeta_1\zeta)(1 - \zeta_2\zeta)}{(\zeta_1 - \zeta)(\zeta - \zeta_2)}} \cdot \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2},$$

⁽¹⁾ Cfr. Colonnetti, loc. cit., § 6.

⁽²⁾ Cfr. Cisotti, *Vene fluenti* [Rendic. Circ. Mat. di Palermo (1908), tomo XXV, pag. 145 e seg.], formula (37'), in cui si faccia

$$n = 4, \quad \mathfrak{P}_1 = 0, \quad \mathfrak{P}_2 = \frac{\pi}{2}, \quad \mathfrak{P}_3 = -\frac{\pi}{2}, \quad \mathfrak{P}_4 = 0;$$

oppure Colonnetti, loc. cit., formula (56), che è identica a quella ora citata.

con ζ reale e compreso tra -1 e $+1$, y_0 designando l'ordinata del punto di λ che corrisponde a $\zeta = 0$.

Per avere le espressioni parametriche delle coordinate x, y , basterà porre $z = x + iy$, $\zeta_1 = e^{i\sigma_0}$, $\zeta_2 = -e^{-i\sigma_0}$ ($0 \leq \sigma_0 \leq \frac{\pi}{2}$), e notando che ζ è reale, separare la parte reale della immaginaria. Si ottiene così, tenendo presente che all'infinito, dev'essere $y = H$:

$$(10) \quad \begin{cases} x = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^0 \frac{(1 - \zeta^2)^2 + 4\zeta^2 \sin \sigma_0}{\sqrt{(1 - \zeta^2)^2 + 4\zeta^2 \sin^2 \sigma_0}} \frac{d\zeta}{1 - \zeta^4}, \\ y = H + \frac{2H}{\pi} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\sigma_0}{2} \right) \times \\ \quad \times \log \left[\frac{1 + 2 \cos \sigma_0 + \zeta^2 + \sqrt{1 - 2\zeta^2 \cos 2\sigma_0 + \zeta^4}}{1 - 2 \cos \sigma_0 + \zeta^2 + \sqrt{1 - 2\zeta^2 \cos 2\sigma_0 + \zeta^4}} \cdot \frac{1 + \operatorname{tg} \frac{\sigma_0}{2}}{1 + \cot \frac{\sigma_0}{2}} \right]. \end{cases}$$

5. *Altezza della intumescenza.* — Il minimo valore di y è H ; il massimo si ha per $\zeta = 0$; pertanto la *altezza η della intumescenza* — differenza fra il massimo ed il minimo dei valori di y — ha per espressione

$$(11) \quad \eta = \frac{2H}{\pi} \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\sigma_0}{2} \right) \log \frac{1 + \cot \frac{\sigma_0}{2}}{1 + \operatorname{tg} \frac{\sigma_0}{2}}.$$

6. *Altezza della traversa.* — L'espressione dell'elemento lineare del piano z , cioè di $|dz| = |\sqrt{dx^2 + dy^2}|$, in termini di ζ è, come risulta da (3) e (4),

$$(12) \quad |dz| = |e^{i\omega}| |df| = e^{-\tau} |df|.$$

Per questa e per la (6) e (7), si ricava la seguente espressione, per l'elemento di traversa,

$$(12') \quad |dz| = \frac{2H}{\pi} \frac{|d\sigma|}{\sin \sigma}, \quad \left(\sigma_0 \leq \sigma \leq \frac{\pi}{2} \right),$$

L'altezza h della traversa viene quindi definita dalla relazione

$$h = \int_{OP} |dz| = \frac{2H}{\pi} \int_{\sigma_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-\tau}}{\sin \sigma} d\sigma = \frac{2H}{\pi} \int_{\sigma_0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \sigma}{1 + \sin \sigma} \sqrt{\frac{\sin \sigma + \sin \sigma_0}{\sin \sigma - \sin \sigma_0}} \frac{d\sigma}{\sin \sigma}$$

Questo integrale si valuta senza difficoltà ponendo $\frac{\sin \sigma + \sin \sigma_0}{\sin \sigma - \sin \sigma_0} = t^2$, si ottiene così in definitiva

$$(13) \quad h = \frac{4H}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1 + \sin \sigma_0}{1 - \sin \sigma_0}} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1 - \sin \sigma_0}{1 + \sin \sigma_0}} \log \sin \sigma_0 \right\}.$$

7. *Piccola accidentalità del fondo.* — Poniamo

$$(14) \quad \sigma_0 = \frac{\pi}{2} - \varepsilon,$$

designando ε un numero di cui si possono trascurare le potenze superiori alla seconda. Notando che in tale ipotesi, è $\sin \sigma_0 = 1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2$, $\cos \sigma_0 = \varepsilon$, le (10), (11), (13) diventano rispettivamente

$$(15) \quad \begin{cases} x = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^0 \frac{d\zeta}{1 - \zeta^2} = \frac{2H}{\pi} \log \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}; & y = H + \frac{H\varepsilon^2}{\pi} \frac{1 - \zeta^2}{1 + \zeta^2}; \\ \eta = \frac{H\varepsilon^2}{\pi}; & h = \frac{2H}{\pi} \varepsilon. \end{cases}$$

Da quest'ultima scende che ε è il rapporto $\frac{h}{H}$, fra l'altezza della traversa e la profondità assintotica del canale, moltiplicato per $\frac{1}{2} \pi$.

Le (15) valgono pertanto se di detto rapporto sono trascurabili le potenze superiori alla seconda.

L'equazione del pelo libero λ si ottiene dalle due prime delle (15) eliminando tra esse il parametro ζ e ponendo per ε la sua espressione data dall'ultima delle (15) stesse:

$$(16) \quad y = H + \frac{\pi h^2}{4H} \operatorname{sech} \frac{\pi x}{2H}.$$

L'altezza della intumescenza viene invece definita da

$$(17) \quad \eta = \frac{\pi h^2}{4H}.$$

8. *Osservazione.* — I risultati dei numeri che precedono furono ricavati in base alla ipotesi $c = 1$ [cfr. n. 2]. Essi continuano però a sussistere qualunque sia c . Basta porre infatti $f^* = cf$, $w^* = cw$, per avere il caso in cui la velocità assintotica della corrente è c ; f^* e w^* sono naturalmente legate fra loro dalla nota relazione

$$\frac{df^*}{dz} = w^*,$$

la quale, per le sopra cennate espressioni di f^* e w^* , è identica alla (3). Da ciò la nostra conclusione.

Mineralogia. — *Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo*. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Nelle collezioni Foresi del Museo di Firenze, da me riordinate, ho trovato alcuni campioni di una roccia granitica provenienti da Cala Maestra nell'isola di Montecristo, sui quali mi fu dato di notare dei piccoli cristalli laminari, col contorno, il colore e la lucentezza propri delle cosiddette miche d'uranio. Con accurate determinazioni potei accertare che si tratta di *zeunerite*, cioè di una specie rara in genere e nuova per l'Italia.

Per tale ragione credo opportuno di render noti brevemente i risultati delle mie osservazioni.

I cristalli di *zeunerite* sono piccole tavolette a contorno quadrato, o sottili lamine, pure a contorno quadrato. Le loro dimensioni sono sempre estremamente piccole: infatti i più grandi misurano appena $\frac{1}{2}$ mm. di lato basale ed hanno uno spessore ancora minore.

La combinazione osservata è semplicissima; cioè:

$$\{001\} \quad \{100\}.$$

Le facce $\{001\}$ sono lisce e lucenti; quelle di $\{100\}$ poco piane, meno lucenti e marcatamente striate in corrispondenza dei piani di facile sfaldatura basale.

La sfaldatura basale è perfettissima, micacea: le lamelle così ottenute, osservate al microscopio, mostrano tracce distinte di una sfaldatura secondaria secondo $\{100\}$.

Colore verde pomo o verde erba.

Lucentezza viva perlacea su $\{001\}$; le altre facce sono poco lucenti.

Cristalli birifrangenti uniassici, a doppia rifrazione negativa.

Pleocroismo: ω = verde erba
 ϵ = verde chiaro

I caratteri cristallografici e fisici suesposti, mentre servono egregiamente a stabilire che il minerale appartiene al gruppo torbernite-zeunerite, non sono sufficienti per differenziare l'una specie dall'altra.

Per togliere tale incertezza, avendo a mia disposizione per ora pochissimo materiale e non volendo sacrificarlo per saggi chimici, e non essendo d'altra parte troppo agevole la distinzione con metodi micro-chimici dei fosfati dagli arseniati che, del resto, si trovano quasi sempre in queste specie in miscela isomorfa, ho pensato di ricorrere alla determinazione degli indici di rifrazione.

Nella letteratura mineralogica mancano notizie esatte sugli indici di rifrazione della torbernite e della zeunerite. Soltanto Schroeder van der Kolk ⁽¹⁾ nelle sue « Tabellen » dà per la prima il valore di $\omega = 1,61$ e per la seconda $\omega = 1,64$; gli stessi valori son dati da Miers ⁽²⁾, il quale probabilmente li ha tratti dall'autore succitato.

In un primo confronto di laminette di torbernite e di zeunerite tipiche con liquidi di noto indice refrattivo, mi accorsi che tali valori sono erronei, e quindi procedetti anzitutto alla loro esatta determinazione.

Per la torbernite scelsi dalle collezioni del Museo un campione proveniente da Gummis Lake Mine (Cornovaglia); e sopra cristalli laminari con la faccia basale tersa e lucente, determinai, per mezzo di un rifrattometro Pulfrich della Casa Zeiss, i seguenti indici di rifrazione per la luce del sodio:

$$\left. \begin{array}{l} \omega = 1,590 \\ \epsilon = 1,581 \\ \omega - \epsilon = 0,009 \end{array} \right\} \text{media di 4 determinazioni in 4 diversi cristalli.}$$

Per la zeunerite invece, di cui ebbi a disposizione dei cristallini piramidali troppo piccoli, potei determinare soltanto in via indiretta col confronto cioè con liquidi, l'indice di rifrazione del raggio ordinario su laminette di sfaldatura basale. In tal modo, per la zeunerite di Gottesberg, Voigtland, Sassonia, si ha:

$$\omega = 1,627 \text{ (luce sodio).}$$

Per il minerale, invece, di Montecristo, la stessa determinazione eseguita con metodo identico mi ha dato:

$$\omega = 1,629 \text{ (luce sodio).}$$

Il minerale è da ritenersi quindi per zeunerite.

Esso si trova insieme con i seguenti minerati nelle druse di una granitite porfirica tornalinifera, recentemente descritta da R. Ugolini ⁽³⁾ insieme con altre rocce dell'isola:

Ortoclasio (adularia) più abbondante di tutti: fra i suoi cristalli e sopra di essi si trovano le laminette di zeunerite.

L'abito di detti cristalli, assai variabili nelle loro dimensioni, è quello tipico dell'adularia con la combinazione

$$\{110\} \quad \{001\} \quad \{\bar{1}01\}.$$

⁽¹⁾ Schroeder van der Kolk, J. L. C., *Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex*, Wiesbaden, 1900.

⁽²⁾ Miers H. A., *Manuel pratique de minéralogie*. Paris, 1906, pag. 658.

⁽³⁾ Ugolini R., *Rocce di Montecristo*. Atti R. Accademia dei Fisiocritici, Siena, 1909, 6.

Così pure dell'adularia tipica i cristalli più freschi hanno anche la semitrasparenza e la lucentezza semi-vitrea. Altri invece sono più opachi e compenetrati di una tinta ocracea limonitica, più o meno intensa.

L'ortoclasio nella sua varietà adularica, che si trova nelle spaccature e nelle druse della granitite, è certamente di una formazione distinta e posteriore ai grossi interclusi porfirici della roccia, che hanno l'abito cristallografico dell'ortoclasio tipico. Il fatto di una seconda generazione di feldspato sotto forma di adularia dovuta ad azioni posteriori al consolidamento del magma della roccia è frequente anche nel granito Elbano, e sovra di esso mi riservo di tornare con più ampî particolari in altra occasione.

Arsenopirite. È relativamente abbondante in masse a struttura granulare cristallina di color grigio acciaio. Spesso è alterata e ricoperta di *limonite*, la quale chiazza anche largamente la roccia all'intorno e ne compenetra i minerali. Qua e là intorno alle masserelle di arsenopirite la roccia assume anche la colorazione giallo-verdastria della *melanterite*, la cui presenza si riconosce subito, lisciviando anche superficialmente la roccia inquinata.

Calcopirite e *bornite* in piccolissima quantità sono intimamente associate all'arsenopirite.

Tormalina. L'Ugolini ha fatto rilevare nel suo citato lavoro che la tormalina, nella roccia da lui denominata granitite porfirica tormalinifera, si trova non già disseminata uniformemente, ma invece riunita qua e là in concentrazioni. Siffatte concentrazioni si trovano anche nel giacimento di Cala Maestra; e in un campione di esse, donato al Museo dal prof. G. Roster, ho potuto osservare le forme dei cristalli neri che la costituiscono.

Le forme son le seguenti:

$$\{10\bar{1}\} \quad \{100\} \quad \{11\bar{1}\} \quad \{2\bar{1}\bar{1}\} \quad \{11\bar{2}\}.$$

I cristalli sono prismi piuttosto tozzi, neri lucenti, con facce prismatiche striate: più sviluppate fra queste quelle appartenenti al prisma esagono di 2° ordine.

I cristalli osservati sono terminati ad una sola estremità, nella quale si osservano le due piramidi trigonali $\{100\}$ e $\{11\bar{1}\}$, la prima con facce assai più sviluppate che non la seconda.

In taluni cristalli, a ciascuna faccia del prisma trigonale negativo $\{11\bar{2}\}$ si sostituiscono due faccettine poco inclinate fra loro: esse sono ancora abbastanza lucenti, ma più striate di quelle degli altri prismi, e danno al goniometro un gruppetto di immagini.

Potrebbe trattarsi del prisma ditrigonale $\{7.6.\bar{1}\bar{3}\}$, il cui simbolo fu calcolato in base all'angolo:

$$\{10\bar{1}\} : \{7.6.\bar{1}\bar{3}\} = \text{misurato (media 3 misure) } 27^{\circ} 1'; \text{calcolato } ^{(1)} 27^{\circ} 29'$$

(¹) In base alla costante del Kupfer riportata dal Dana.

Tale forma sarebbe nuova per la tormalina, ma la dò solo dubitativamente.

Fluorite. È abbastanza frequente a Cala Maestra. I campioni donati dal prof. Roster contengono dei cristalli verdognoli a facce cariate che presentano l'ottaedro $\{111\}$, e taluni, subordinamente, il rombododecaedro $\{110\}$. Altri cristalli sono bianchicci, opachi, senza lucentezza e come alterati.

Per ciò che riguarda il giacimento di Cala Maestra si osserva subito che esso presenta grandi analogie con altri in cui sono stati riscontrati minerali del gruppo dell'uranite. Infatti autunite, torbernite, zeunerite, ecc., sono state segnalate sempre in relazione con giacimenti metalliferi (di pirite, di calcopirite e specialmente di arsenopirite) in rocce granitiche o granitoidi, e per di più è rammentata di frequente la loro associazione con tormalina, fluorite, cassiterite ecc., che sono testimoni di differenziazioni locali di un magma granitico dovute ad azioni pneumatolitiche. Ad esempio, si trova torbernite in una roccia pegmatitica a tormalina di Aveyron, in un granito dell'Allier ⁽¹⁾ con pirite e calcopirite, nelle pegmatiti di Chanteloub e di Ambert ⁽²⁾ con arsenopirite e fluorite. Ed è poi lecito supporre che, data la grande affinità delle due specie, parte dei minerali considerati come torbernite possano invece appartenere alla zeunerite; come anche è lecito ritenere, e le scarse analisi che possediamo ci confermano in questa opinione, che esistano di frequente in natura delle miscele isomorfe delle due.

È ovvio infine far osservare la grande importanza pratica che potrebbe avere l'eventuale scoperta, nel giacimento dell'isola di Montecristo, di altri minerali uraniferi di valore industriale, come la pechblenda o anche l'autunite, la carnotite, ecc., che anch'esse al presente vengono utilizzate per l'estrazione dei sali di uranio e di radio.

Chimica. — Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani. Nota dell'ing. dott. L. MADDALENA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Lacroix A., *Minéralogie de la France et de ses colonies*, IV, 1910 pag. 551.

⁽²⁾ Boubée, E., *Sur un nouveau gisement uranifère français*. Bull. Soc. Fr. de Minéralogie, 38, 1905, pag. 247.

Chimica. — *Sulla sintesi del tetrametilpirrolo*. Nota di G. PLANCHER e T. ZAMBONINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

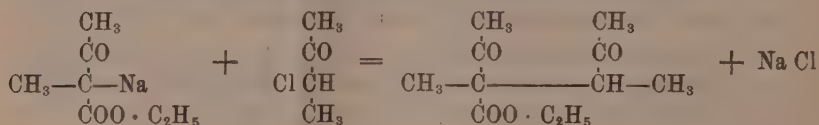
Da molto tempo uno di noi (Plancher) a diverse riprese si è occupato della sintesi del C-tetrametilpirrolo.

In primo luogo, ripetendo le esperienze di Vladesco ⁽¹⁾ ha tentato di ottenere il dimetilacetoniacetone:



facendo agire due atomi di sodio sopra due molecole di α -cloroetilmetilchetone $\text{CH}_3-\text{CH Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3$, e cercando di migliorare il rendimento del γ -dichetone predetto; ma, in causa dell'instabilità di questo corpo, non potè averne che poca quantità, ed impura. Da questo ottenne, per azione dell'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi, una quantità pure piccola di pirrolo, che, greggia, dava la reazione del fuscello: cercando di purificarla la perdeva.

In seguito, col dott. Gastaldi (Tesi di laurea presentata alla Facoltà di Scienze di Parma nel 1907) tentò di averlo facendo reagire l'etere sodio-metilacetacetico sull' α -cloroetilmetilchetone secondo la reazione:



e, saponificando con carbonato potassico l'etere dimetilacetoniacetonecarbonico, ottenne, dal dichetone derivante, con ammoniaca il tetrametilpirrolo. Ma anche in questo caso si ottennero prodotti scarsi e mal trattabili in tutti i gradi della reazione, e non giungemmo a separare puro il pirrolo voluto, quantunque ne avessimo avuto anche tracce di cristallizzato; epperò nulla in altro modo pubblicammo.

Recenti comunicazioni private del prof. Ciamician sulle proprietà del tetrametilpirrolo e del suo chetone di origine, ci hanno appreso il modo di trattare il pirrolo in questione; e così pure le proprietà osservate in questo laboratorio dal Colacicchi ⁽²⁾, e altrove da Willstätter ⁽³⁾ e da H. Fischer ⁽⁴⁾ sul trimetiletilpirrolo ed i suoi analoghi, mettono in grado anche noi di risolvere la questione della sintesi del tetrametilpirrolo per altra via.

⁽¹⁾ Vladesco, Bull., vol. VI, serie III^a, pag. 809.

⁽²⁾ Colacicchi, Rend. Accad. Lincei, seduta 14 aprile 1912.

⁽³⁾ Willstätter, Ann. d. Chem., 385, pp. 188-225 (1911).

⁽⁴⁾ H. Fischer, Ber. 45, pag. 466 (1912).

Noi stiamo studiando da qualche tempo la metilazione del pirrolo, avendo ripreso le esperienze iniziate (e ancora inedite) da Plancher e Ravenna, sulle basi ottenute per metilazione del pirrolo da Ciamician e Anderlini ⁽¹⁾; abbiamo avuto dei pirroli cristallini facendo agire il metilato sodico, secondo H. Fischer ⁽²⁾, sui diversi dimetil- e sul trimetilpirrolo, e su queste esperienze saremo in breve in grado di riferire; ma una via semplice per ottenere il tetrametilpirrolo ci fu pòrta dall'azione del metilato sodico sul 2-4-5-trimetil-3-acetilpirrolo di Colacicchi, analoga all'azione da quest'ultimo pubblicata, che col l'etilato sodico dà luogo alla formazione del fillopirrolo, o 2-4-5-trimetil-3-etilpirrolo, e ci condusse allo scopo.

Riprenderemo e completeremo le altre ricerche, ma ora riferiamo sopra quest'ultima reazione.

Ogni tubo conteneva gr. 2 di trimetilacetilpirrolo con due grammi di sodio preventivamente sciolto in cc. 20 di alcool metilico assoluto. Riempito di azoto e chiuso alla lampada, veniva scaldato per 15 ore a 220°.

I tubi raffreddati, in cui dominava una limitata pressione, e all'apertura svolgevano notevoli quantità di gas combustibili, erano pieni di una poltiglia ben poco colorata in giallo chiaro.

Diluata la massa con acqua si depositarono dei cristalli che per filtrazione in atmosfera di azoto, e compressione fra carta e un piatto poroso, cominciarono subito a colorarsi in giallo. Seccati rapidamente e alla meglio nel vuoto su anidride fosforica, furono cristallizzati dall'etere di petrolio bollente, a 40°-70°.

Per raffreddamento si separa in aghi distinti incolori e rifrangenti, che, ripetutamente cristallizzati, si portarono a fondere a 111° (non corretto).

Tenuto su anidride fosforica nel vuoto per alcune ore e previa polverizzazione, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

Calcolato per $C_8H_{12}N$			Trovato
C	%	78.05	77.88
H	"	10.57	10.97
N	"	11.39	11.66

Il tetrametilpirrolo ha odore fecale: all'aria si colora rapidamente e si resinifica, e così pure si decompone per riscaldamento all'aria e nell'acqua; non dà la reazione del fuscello, nè facendone arrivare i vapori sul fuscello di abete umettato con acido cloridrico, nè facendo arrivare vapori caldi di una soluzione fumante di acido cloridrico sul fuscello bagnato con una soluzione del pirrolo in acido acetico.

⁽¹⁾ Ciamician e Anderlini, Gazz. ch. ital., 1888, pag. 557; 1890, pp. 55-61; 1899, pag. 102.

⁽²⁾ loc. cit.

Non dà la reazione di Ehrlich ⁽¹⁾ colla dimetilamminoparabenzaldeide; ma, bollito con acqua, acquista la proprietà di darla. Questo fatto è spiegabile se si ammette che tutti i pirroli, specialmente i superiori, bolliti, si idrolizzano nei γ -dichetoni o nelle γ -chetoaldeidi, come ha ammesso uno di noi già da tempo ⁽²⁾ per spiegare i prodotti di auto-condensazione di alcuni pirroli.

Difatti la reazione di Ehrlich non è esclusiva dei pirroli ma è data anche dai γ -dichetoni.

Noi l'abbiamo verificato coll'acetonilacetone.

Il picrato di questo pirrolo si ottiene ponendo quantità equimolecolari di acido picrico e di pirrolo in etere, ed agitando. Noi l'abbiamo avuto fondente a 128° con decomposizione. Rammolliva però e cominciava a decomporci anche prima, e non era ancora puro.

Ci ripromettiamo di sviluppare queste reazioni e di comunicare i risultati relativi, e specialmente estendere lo studio alla preparazione dei derivati mono- e bialchilici dell'acetonilacetone.

.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* ⁽³⁾. Nota di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo le ricerche sul comportamento delle aldeidi grasse con i corpi pirrolici, già incominciate da uno di noi ⁽⁴⁾, limitate finora alla formazione ed alla scissione pirogenica di alcuni derivati del dipirrilmetano, abbiamo voluto vedere quali erano le condizioni più opportune per ottenere composti del tipo

Pr. CH. R

risultanti dalla condensazione di pirrolo e aldeide molecola a molecola.

Di corpi di tale natura è noto solo quello ottenuto da Feist ⁽⁵⁾ dal fenilpirrolo e benzaldeide, pel quale questo autore lasciò incerti tra la formula semplice e quella doppia. Per quanto riguarda la sua costituzione sono

⁽¹⁾ Ehrlich, *Die Medizinische Woche*. 1901, Nr. 15, S. 151.

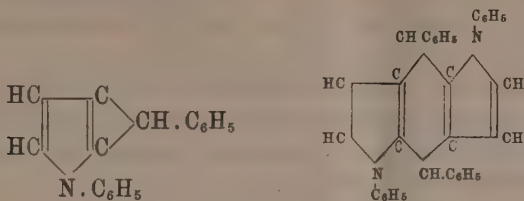
⁽²⁾ Plancher, Rend. Accad. Lincei, vol. XI, 2° sem., 5ª serie, fasc. 7°, pag. 212.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽⁴⁾ Colacicchi, Rend. Acc. Lincei, vol. XX, serie 5ª, pag. 312; vol. XXI, serie 5ª, pag. 410; Gazz. chim. ital. XLII, parte I, pag. 10.

⁽⁵⁾ Ber. XXXV, 1647 (1902).

già state accennate le ragioni ⁽¹⁾ che fanno ritenere per esso come molto probabile una delle due formule:



Dopo diverse prove abbiamo visto che il derivato che più si presta per tali ricerche è l'*n*-fenilpirrolo, per quanto i prodotti che da esso si ottengono siano di difficile purificazione perchè incristalizzabili.

Abbiamo per ora condensato il fenilpirrolo soltanto con l'aldeide formica, acetica e propilica, operando presso a poco come pei dipirrilmetani.

I tentativi fatti per stabilire la grandezza molecolare dei corpi per tal modo ottenuti, non ci hanno condotto a risultati sicuri, cosicchè lasciamo ancora impregiudicata la questione della loro complessità. Non disperiamo di poter in seguito preparare qualche termine di questa serie di composti che si presti alla determinazione del peso molecolare; ma in ogni modo noi ci occupiamo attualmente della loro scissione pirogenica mediante la quale ci sarà possibile in base ai prodotti che per essa prendono origine, di risalire alla costituzione dei corpi in questione.

Abbiamo preparato anche altri derivati del dipirrilmetano allo scopo di generalizzare questo tipo di reazione, e di ciò pure diamo conto in questa Nota.

PARTE SPERIMENTALE.

Condensazione del fenilpirrolo colla paraldeide.

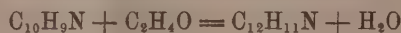
Quantità uguali in peso di *n*-fenilpirrolo ⁽²⁾ e paraldeide, addizionate di poco cloruro di zinco, vengono scaldate a bagnomaria. La soluzione si colora rapidamente in rosso-violaceo, senza separazione alcuna di sostanza solida. Il riscaldamento viene protratto per circa due ore. Dopo raffreddamento la massa diventa vischiosa, e da essa si possono separare il fenilpirrolo e l'aldeide eventualmente ancora presenti sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua finchè passano tracce di fenilpirrolo. Nel pallone rimane una massa bruna insolubile in acqua che filtrata e seccata viene ripetutamente trattata con ligroina bollente che ne asporta

⁽¹⁾ Celacicchi, Gazz. Chim. XLII, parte I, pag. 14.

⁽²⁾ Koettnitz, Journal für praktische Chemie [2], 6-138-147.

la maggior parte. Il residuo è una massa peciosa che non tarda però a solidificare ed è insolubile in tutti i solventi. Per raffreddamento delle soluzioni ligroiniche si separa una sostanza in forma di fiocchetti giallognoli che dopo seccata nel vuoto su H_2SO_4 è abbastanza resistente all'aria e alla luce. È sufficientemente solubile in acetone e si può da questo precipitare con alcool. È insolubile in alcool e etere, abbastanza solubile in benzolo e bromuro di etilene. Purificata precipitandola alcune volte dalla soluzione acetonica si presenta come una polvere giallognola che non ha punto di fusione netto ma si decompone verso 195-200°.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula $C_{12}H_{11}N$; essa si è dunque originata secondo l'equazione



Calcolato per $C_{12}H_{11}N$		Trovato
C %	85,21	84,96 - 84,94
H "	6,51	6,57 - 6,69
N "	8,28	8,49 - 8,55

Per la formazione di questo composto non conviene protrarre molto il riscaldamento altrimenti la reazione si complica e si forma per la maggior parte la sostanza insolubile in ligroino. Se si opera invece la condensazione in soluzione alcoolica la formazione di quest'ultima viene quasi completamente evitata.

Si scioglie il fenilpirrolo a caldo nella quantità doppia in peso di alcool assoluto e si aggiunge poi una goccia di acido cloridrico o solforico. Per aggiunta dell'acido la soluzione si colora rapidamente in rosso-viola e poco dopo intorbida. Sulle pareti della bevuta cominciano a separarsi delle goccioline che in breve si rapprendono diventando vischiose. Dopo circa mezz'ora la separazione è completa, e, per raffreddamento, tutto si trasforma in una massa solida che, pestata finamente in mortaio, lavata alcune volte con alcool e filtrata, vien seccata nel vuoto su H_2SO_4 . Per la purificazione si opera come nel caso precedente.

In questo caso la formazione del prodotto insolubile in ligroino è insignificante.

La sostanza non viene attaccata dagli acidi diluiti e dagli alcali: l' H_2SO_4 conc. la scioglie con colorazione giallo-bruna. L'acido nitrico la trasforma in una massa nera che a caldo si discioglie nell'acido con colorazione rossastra, e per diluizione con H_2O precipita sotto forma di fiocchetti giallo-bruni.

Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide formica.

L'aldeide formica produce, dopo lieve riscaldamento, e nelle stesse condizioni, una sostanza vischiosa, scura, che solidifica per raffreddamento. Il prodotto non si può, come il precedente, purificarlo giacchè è insolubile nella maggior parte dei solventi. Per l'analisi s'è lavato parecchie volte con alcool assoluto e, infine, con etere.

Il suo punto di fusione è elevato, ma non si è potuto determinarlo esattamente perchè la sostanza comincia a decomorsi già verso i 100 gradi. Una determinazione di N ha dato risultati concordanti per la formula $C_{11}H_9N$

Calcolato per $C_{11}H_9N$		Trovato
N %	9,03	9,13

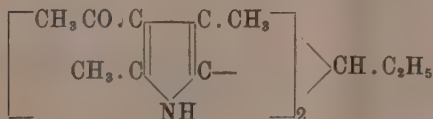
Condensazione del fenilpirrolo con l'aldeide propilica.

Operando in soluzione alcoolica si ottiene, come nei due casi precedenti, una sostanza che presenta gli stessi caratteri di quelle già descritte. Si purifica nel modo migliore sciogliendola in ligroino bollente; dal quale, per raffreddamento, si separa sotto forma di fiocchetti giallognoli. Si scompone verso 145°.

Calcolato per $C_{13}H_{11}N$		Trovato
N %	7,65	7,79

NUOVI DERIVATI DEL DIPIRRILMETANO.

Bis(2-4-dimetil-3-acetilpirril)etilmetano

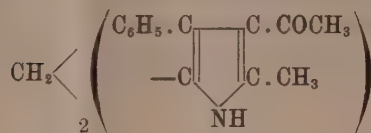


Il derivato pirrolico, sciolto a bagnomaria nella quantità calcolata di propilaldeide e addizionato di poco cloruro di zinco, si trasforma, dopo breve tempo, in una poltiglia bianca cristallina. Non appena il derivato pirrolico si è disciolto nell'aldeide, incomincia la separazione del nuovo composto; dopo pochi minuti la reazione è completa. Si può cristallizzare dall'alcool

assoluto. È costituito da minute pagliette bianche fondenti a 216-217°. All'aria si colora lievemente in roseo.

Calcolato per $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Trovato
C % 72.61	72,82
H " 8,28	8,38
N " 8,92	8,94-8,91

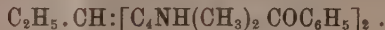
Bis(2-4-metilfenil-3-acetilpirril)metano



Si ottiene operando come per i prodotti analoghi. Si separa sotto forma di bellissimi prismetti incolori che a lungo andare si colorano in roseo. Cristallizza dall'alcool assoluto. Fonde a 252-253°.

Calcolato per $C_{37}H_{26}N_2O_2$	Trovato
N % 6,84	7,20

Bis(2-4-dimetil-5-benzoilpirril)etilmetano



È come gli altri composti analoghi difficilmente solubile nella maggior parte dei solventi organici. Cristallizza dall'alcool in pagliette splendide, giallo-citrine; fonde a 245-246°.

Calcolato per $C_{29}H_{30}N_2O_3$	Trovato
N % 6,39	6,63

Questo derivato non segue la regolarità verificatasi nei punti di fusione dei suoi omologhi ⁽¹⁾ che differiscono di circa 13° per ogni CH₂ poichè, in tal caso dovrebbe fondere a 232° circa.

Daremo conto fra breve dei risultati ottenuti scomponendo col calore il prodotto della paraldeide col fenilpirrolo.

(¹) Colacicchi, Gazz. chim., loc. cit.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle dei Soci TARAMELLI e LORENZONI, e del prof. MELI; fa poscia particolare menzione dei *Cataloghi fotografici del cielo* pubblicati dagli Osservatori di Bordeaux e di Tolosa; del vol. 3° delle *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*, edite dall'Accademia delle scienze di Parigi; delle *Osservazioni al cerchio meridiano dell'Osservatorio d'Abbadia* pubblicate dall'ab. VERSCHAFFEL.

Il Socio VOLTERRA fa omaggio del vol. 3° delle *Opere matematiche* del marchese G. C. DE' TOSCHI di FAGNANO, pubblicate sotto gli auspici della Soc. ital. per il progresso delle scienze; il volume contiene: Scritti scientifici — Scritti polemici — Carteggio — Bibliografia, e di tutto il sen. VOLTERRA parla a lungo, accennando alla importanza della corrispondenza che il marchese de' Toschi di Fagnano ebbe con Lagrange.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 14 aprile*1912.

- AGAMENNONE G. — Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912. (Estr. dai « Rend. R. Acc. dei Lincei, Cl. sc. fis. », vol. XXI, Roma, 1912, 8°.
- ARMELLINI GIUS. — Determinazione matematica dello schiacciamento polare di Giove. (Estr. dai « Rend. R. Acc. dei Lincei Cl. sc. fis. », vol. XXI, Roma, 1912, 8°.
- Atti del 1° Congresso Internazionale dei Patologi. Torino, 2-5 ottobre 1911. Torino, 1912, 8°.
- DE ANGELIS D'OSSAT G. — Le acque dei calcari. (Le sorgenti di Caposele). (Estr. dal « Boll. della Società Geolog. Ital. », vol. XXX). Roma, 1911, 8°.
- DE ANGELIS D'OSSAT. — La geologia e la foresta. (Estr. dal « Boll. della Società Geol. Ital. », vol. XXX). Roma, 1911, 8°.
- DE FILIPPI FIL. — La spedizione di S. A. R. il Principe Luigi Amedeo di Savoia, Duca degli Abruzzi, nel Karakoram. Relazione. Con Atlante. Bologna. 1912, 8°.
- EULERI L. — *Opera Omnia*; series III, vol. IV. Lipsiae, 1912, 8°.
- FANTOLI GAUD. — Acquedotto pugliese. Memoria complementare e riassuntiva sulla questione dei limiti per la protezione termica delle condotte. Monografia di acquedotti d'Italia e dell'estero rispetto alla profondità delle condotte ed al riscaldamento. Milano, 1912, 4°.
- FISCHER EUG. — Sul moto delle acque entro sistemi permeabili e sui problemi applicativi inerenti. Napoli, 1912, 8°.
- FROJO S. — Le cantine sociali e la loro evoluzione. (Estr. dal « Mezzogiorno vinicolo », 1912). Riposto, 1912, 8°.
- HOOGBOOM C. M. — Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911-12). Amsterdam, 1911-12, 8°.
- LEIST ERN. — Meteorologische Beobachtungen in Moskau in Jahre, 1908-1909. (Extr. du « Bulletin des Naturalistes de Moscou », 1908-909). Moskau, 1908-909, 8°.
- LIEBER AD. — Ricerche sperimentali e scritti. Vol. I, II. Wien, 1906, 8°.
- LUSTIG A. — Sulle proprietà immunizzanti dei nucleoproteidi batterici. (Estr. da « Patologica », 1911). Genova, 1911, 8°.
- NACCARI A. — Dell'influenza delle radiazioni diurne sull'attrito che incontra un mobile nell'aria. (Estr. degli « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1911, 8°.
- ORTH J. — Ueber Rinder- und Menschentuberkulose. Eine historisch-kritische Betrachtung. (Abdr. aus « Sitzungsber. der Königh. Preussischen Akad. der Wissenschaften », 1912). Berlin, 1912, 8°.
- PASCAL ERN. — Sul mio Integrale a riga curvilinea. (Estr. dai « Rend. R. Accad. delle Scien. Fis. e Matem. di Napoli », 1912). Napoli, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Contribuzione alla conoscenza dei *Campodeidae* (*Thysanura*) d'Europa. (Estr. dal « Bollett. del Laboratorio di Zoologia gener. e agraria della R. Scuola super. d'Agricoltura in Portici », vol. VI). Portici, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Termiti raccolte da L. Fea alla Guinea Portoghese e alle isole S. Thomé, Annobon, Principe e Fernando Poo. (Estr. dagli « Annali del Museo Civico di Storia Naturale di Genova », ser. 3ª, vol. V). Genova, 1912, 8°.
- SILVESTRI F. — Termiti raccolte da S. A. R. la Duchessa d'Aosta nella regione dei grandi laghi dell'Africa equatoriale.

(Estr. dall' « Annuario del Museo Zoolog. della R. Università di Napoli », N. S., vol. III). Napoli. 1912. 8°.

Statistica degli impianti elettrici attivati od ampliati in Italia nel decennio 1899-1908. Notizie sulle varie applicazioni elettriche al 1911. (Minist. di Agricoltura, Industria e Commercio. Ispettorato Gener. dell'Ind. e del Commercio). Roma, 1911. 4°.

STERN AL. — Une correspondance de François Arago, du Prince de Metternich et de Macedonio Melloni. (Estr. du « Compte Rendu de l'Académ. des Sciences mor. et polit. », 1909). Paris, 1909. 8°.

TARAMELLI T. — Discorso detto dall'autore al rifugio che di lui porta il nome nel giorno dell'inaugurazione (9 agosto 1904). Rovereto, 1905, 8°.

ZEEMAN P. — Electric double refraction in some artificial clouds and vapours. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911-12). Amsterdam, 1911-12. 8°.

ZEEMAN P. — Note on the insulating power of liquid air for high potentialy and on the Kerr electro-optic effect of liquid air. (Repr. from « Proceedings of the Meeting of Saturday », 1911). Amsterdam, 1911. 8°.
